E 1446

8-9 ·91

REVISTA DE CHIMIE

București
România

Aug. - Sept. 1991
Vol. 42, pag. 373 - 480
Chem Abs.:
RCBUAU 42 (8-9) 373-480 (1991)

- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

REVISTA DE CHIMIE

- publicaţie de specialitate, conţinînd articole şi scurte comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză şi rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de ţări ale lumii

OFERĂ TUTUROR
CELOR INTERESAŢI

posibilitatea de a insera în paginile sale

RECLAME

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteţi adresa redacţiei la:

CHIMINFORM DATA S.A.

Calea Plevnei nr. 139, Sector 6,
77131 Bucureşti–România

- CP 12-202 Telex 10944 ichim
- Telefon 37.25.93

- specialized magazine, contains papers and short communications in all the domains of chemistry
- includes abstracts of papers in English and Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- distributed in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL
THOSE WHO ARE INTERESTED

the opportunity to insert in its pages

ADVERTISEMENTS

for any kind of activity, customdesigned or based on proposals made by the tenderer.For this purpose , please contact our editorial office:

CHIMINFORM DATA S.A.

139, Calea Plevnei, Sector 6,
77131 Bucharest–Romania

- POB 12-202 Telex 10944 ichim
- Phone 37.25.93

Revista noastră vă mulţumeşte anticipat pentru nota de prospeţime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. şi speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare!

Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertisements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns!

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

Aug. - Sept. 1991
Vol. 42, pag. 373 - 480
Chem Abs.:
RCBUAU 42 (8-9) 373-480 (1991)

8 – 9

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vice-preşedinte)

RADU ACATRINEI; EMILIAN ANGELESCU; VIRGILIU BĂNCILĂ; GHEORGHE BRANIŞTE; VIORICA DOBRESCU; MIRCEA GHEORGHIU; ADRIAN GRIGORESCU; EMIL GEORGESCU; IONEL HAIDUC; GRIGORE HARJA; VALERIU JINESCU; DUMITRU MARGHITA; LUCIAN MOŢIU; TEODOR MĂCEAN; ADRIAN MĂGUREANU; OLIVIU POPA; IOAN PREJMEREANU; MARIN RĂMNEANŢU; CORNEL TODIREANU; RODICA VÎLCU; RADU VLĂDEA; ION ZGÎIA; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

G.NEDELCU şi I.V.NICOLESCU
Oxidehidrogenarea n-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu. VII. Stabilirea gradului de reducere prin analiză termogravimetrică, în sistemul catalitic MgO.2 Fe_2O_3. 377

Ş. FLORIŢA, I.HAVRINCEA, C.FLORIŢA, T.VILICS, M.MĂTIEŞ, E.JUGĂNARU şi D.BOMBOŞ
Studiul influenţei diferiţilor parametri în reacţia de hidrogenare catalitică a diacetonalcoolului la hexilenglicol 383

A.VLASE, E.DIACONU, C.VLASE şi E.OSTAPOVICI
Procedeu de sinteză şi izolare-purificare a amoxicilinei 388

L. VLĂDESCU şi L. ZGLIMBEA
Folosirea sitelor moleculare în procesul de recuperare a catalazei din reziduri de micelii 392

M. NECHIFOR, G. POPESCU şi G. NECHIFOR
Membrane în procesele de separare. V. Membrane polimerice modificate 394

V.SĂVESCU, D.CIOROIANU, I.IONESCU şi L.SIMOIU
Date de echilibru lichid - vapori în sistemele binare formate din crotonaldehidă cu acetonă şi acid acetic 402

M. ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU, M. STAN şi L. CONSTANTINESCU
Determinarea gradului de polimerizare a anionilor polisilicici 406

O. FLOAREA, M. MIHAI, E. TUDORACHE şi F. VLAD
Studiul experimental al recuperării nichelului din catalizatori uzaţi 411

E.POPOVICI, A.VASILE, A.POPA şi M.CRUCEANU
Reţinerea ionilor fosfat din apele uzate, pe zeoliţi sintetici A şi X în diverse forme cationice 416

F. MATEI, V.PARASCHIVESCU şi G.IONESCU
Aspecte privind utilizarea unui senzor electrochimic pentru oxigen în determinarea cinetică a cobaltului 420

L.IONIŢĂ, I.NAGY şi O.MUNTEAN
Modelarea reactoarelor gaz-lichid cu umplutură udată. II. Soluţionarea modelului matematic 424

V. MARINOIU şi N. PARASCHIV
Sistem automat evoluat pentru procesul de separare a propenei de chimizare. I. Structura sistemului 437

R.I.IATAN şi C.FILIMON
Calculul asamblărilor cu flanşe şi cleme. II. 443

I.LUPUŢIU şi O.GEORGESCU
Coroziunea îmbinărilor sudate ale recipientelor 449

S. CREŢU, O. MICU, M. CONSTANTINESCU şi F. OPRIŞAN
Prevenirea efectelor de coroziune în soluţii de îngrăşăminte lichide cu azot, prin utilizarea inhibitorilor de coroziune 455

SCURTE COMUNICĂRI

M.PORAICU şi C.PĂCURARIU
Cinetica oxidării în fază lichidă a izobutiraldehidei cu sulfat de ceriu (IV) 460

Biotehnologie 462 • Brevete 423, 436 • Documentare 474 • Conjunctură economică 468 • Marketing-management 465 • Recenzii 454, 459

INHALT

G. NEDELCU, I. V. NICOLESCU
Oxydehydrierung der n-Butene zu Butadien auf Magnesiumferritkatalysatoren. VII. Bestimmung des Reduktionsgrades durch thermogravimetrische Analyse im katalytischen System $MgO.2Fe_2O_3$ 377

S.FLORIŢA, I.HAVRINCEA, C.FLORIŢA, T.VILICS, M.MĂTIEŞ, E.JUGĂNARU, D.BOMBOŞ
Studium über den Einfluss der verschindenen Parameter im Falle der katalytischen Hydrierungsreaktion des Diazetonalkohols zu Hexilenglykol 383

A.VLASE, E.DIACONU, C.VLASE, E.OSTAPOVICI
Synthäse-und Trennungs-Reinigungsverfahren für Amoxizylin 388

L. VLĂDESCU, L.ZGLIMBEA
Anwendung der Molekulärsiebe im Prozess der Rückgewinnung der Katalase aus Mizellenreste 392

M. NECHIFOR, G. POPESCU, G. NECHIFOR
Membrane in Trennungsprozesse. V. Polymermodiffizierte Membrane 394

V.SĂVESCU, D.CIOROIANU, I.IONESCU, L.SIMOIU
Daten zum Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf in den Zweistoffsystemen bestehend aus Krotonaldehyd mit Azeton und Essigsäure 402

M. ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU, M. STAN, L. CONSTANTINESCU
Bestimmung des Polymerisationgrades der Polysiliziumionen 406

O. FLOAREA, M. MIHAI, E. TUDORACHE, F. VLAD
Experimentelle Erforschung der Wiedergewinnung der Flüssigkeit aus ausgenutzten Katalysatoren 411

E.POPOVICI, A.VASILE, A.POPA, M.CRUCEANU
Abfangen der Phosphationen aus Abwässer auf synthetischen Zeolythen A undX in verschiedenen kationischen Formen 416

F.MATEI, V.PARASCHIVESCU, G.IONESCU
Aspekte betreffend die Anwendung eines elektrochemischen Sensors für Sauerstoff zur kinetischen Bestimmung von Kobalt 420

L.IONIŢĂ, I.NAGY, O.MUNTEAN
Modellierung der Gas-Flüssigkeit-Reaktoren mit nassem Füllmittel 424

V. MARINOIU, N. PARASCHIV
Fortgeschrittenes automatisches System für den Trennungsprozess von Propen zur Chemisierung. 1. Struktur des Systems 437

R.I.IATAN, C.FILIMON
Berechnung der Zusammensetzungen mit Flanschen nund Klemmen. II. 443

SOMMAIRE

G.NEDELCU, I.V.NICOLESCU
Oxydéhydrogénation des n-butènes à butadiène sur catalyseurs de ferrite de magnésium.VII. Etablissement du degré de réduction par analyse thermogravimétrique dans le système catalytique $MgO.2Fe_2O_3$ 377

S.FLORIŢA, I.HAVRINCEA, C.FLORIŢA, T.VILICS, M.MĂTIEŞ, E.JUGĂNARU, D.BOMBOŞ
Etude de l'influence des différents paramètres dans la réaction de hydrogénation catalytique du diacétonalcool à héxylèneglycol 383

A.VLASE, E.DIACONU, C.VLASE, E.OSTAPOVICI
Procédé de synthèse et d'isolement - purification d'amoxycyline 388

L.VLĂDESCU, L.ZGLIMBEA
Utilisation des tamis moléculaires au processus de récuperation de la catalase des résidus de mycélium 392

M. NECHIFOR, G. POPESCU, G. NECHIFOR
Membranes aux processus de séparation. V. Membranes polymériques modifiées 394

V.SĂVESCU, D.CIOROIANU, I.IONESCU, L.SIMOIU
Données d'équilibre liquide-vapeurs aux systèmes binaires, formés de crotonaldéhyde à acétone et acide acétique 402

M. ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU, M. STAN, L. CONSTANTINESCU
Détermination du degré de polymerisation des anions polysiliciques 406

O. FLOAREA, M. MIHAI, E. TUDORACHE, F. VLAD
Etude expérimentale de la récupération du nickel des catalyseurs usés 411

E.POPOVICI, A.VASILE, A.POPA, M.CRUCEANU
Retention des ions phosphate des eaux usées, sur zéolithes synthétiques A et X en diverses formes cationiques 416

F.MATEI, V.PARASCHIVESCU, G.IONESCU
Aspects concernant l'utilisation d'un sensor électrochimique pour l'oxygène dans la détermination cinétique du cobalt 420

L.IONIŢĂ, I.NAGY, O.MUNTEAN
Modelage des réacteurs gaz-liquide à remplissage mouillé II. Solution du modèle mathématique 424

V. MARINOIU, N. PARASCHIV
Système automatique évolué pour le processus de séparation du propène provenant du traitement chimiquel. Structure du système 437

R.I.IATAN, C.FILIMON
Calcul des assemblages par brides et par colliers. II. 443

I.LUPUŢIU, O.GEO[illegible]GESCU
Korrosion der geschweissten Verbindungen der Behälter 449

S. CREŢU, O. MICU, M. CONSTANTINESCU, F. OPRIŞAN
Vorbeugung der Korrosionseffekte in flüssigen Düngemitteln mit Stickstoff durch Anwendung der Korrosionsverzöger 455

Kurzberichte

M.PORAICU, C.PĂCURARIU
Kinetik der Oxidation in flüssiger Phase des Isobutteraldehyds mit Zerisulfat 460

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România.

CONTENTS

G.NEDELCU, I.V.NICOLESCU
Oxydehydrogenation of n-Butenes to Butadiene on Magnesium Ferrite Catalysts VII. Determinations of Reduction Degree by Thermogravimetric Analysis, in $MgO.2Fe_2O_3$ Catalytic System 377

S.FLORIŢA, I.HAVRINCEA, C.FLORIŢA, T.VILICS, M.MĂTIEŞ, E.JUGĂNARU, D.BOMBOŞ
Study of Influence of Different Parameters in Catalytic Hydrogenation reaction of Diacetonealcohol to Hexyleneglycol 383

A.VLASE, E.DIACONU, C.VLASE, E.OSTAPOVICI
Synthesis and Separation-Purification of Amoxicilin 388

L.VLĂDESCU, L.ZGLIMBEA
Applications of Molecular Sieves in Recovery of Catalase from Micellia Wastes 392

M. NECHIFOR, G. POPESCU, G. NECHIFOR
Membranes in the Separation Processes. V. Modified Polymeric Membranes 394

V.SĂVESCU, D.CIOROIANU, I.IONESCU, L.SIMOIU
Liquid-vapour Equilibrum Data in Binary Systems of Crotonaldehyde with Acetone and Acetic Acid 402

I.LUPUŢIU, O.GEORGESCU
Corrosion des joints soudés des récipients 449

S. CREŢU, O. MICU, M. CONSTANTINESCU, F. OPRIŞAN
Prévention des effets de corrosion dans les solutions d'engrais liquides à azotate, par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion 455

Brèves communicatons

M.PORAICU, C.PĂCURARIU
Cinétique de l'oxydation en phase liquide de l'isobutiraldéhide à sulfate de cérium 460

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România.

СОДЕРЖАНИЕ

Г. НЕДЛКУ, И.В. НИКОЛЕСКУ
Оксидегидрогенизация н–бутенов до бутадиена на катализаторах из феррита магния.VI. Установление степени восстановления термогравиметрическим анализом в каталитической системе $MgO.2 Fe_2O_3$. 377

С. ФЛОРИЦА, И. ХАВРИНЧА, К. ФОРИЦА, Т. ВИЛИЧ, М. МЭТИЕШ, Э. ЖУГЭНАРУ, Д. БОМБОШ
Изучение влияния различных параметров при реакции каталитической гидрогенизации диацетонового спирта до гексиленгликоля 383

А. ВЛАСЕ, Э. ДИАКОНУ, К. ВЛАСЕ, Е ОСТОНОВИЧ
Метод синтеза и выделения очистки амоксицилина 388

Л. ВЛЭДЕСКУ, Л. ЗГИМБЯ
Использование молекулярных сит в процессе рекуперации каталазы из остатков мицелиев 392

М. НЕКИФОР, Г. ПОПЕСКУ, Г. НЕКИФОР
Мембраны в процессах разделения. V. Модифицированные полимерные мембраны. 394

Б. СЭВЕСКУ, Д. ЧОРОЯНУ, И. ¡ОНЕСКУ, Л. СИМОЮ
Данные по равновесию жидкость пар в бинарных системах образованных кротоновым альдегидом с ацетоном и уксусной кислотой 402

M. ZAHARESCU, M. RĂILEANU, S. MIHAIU, M. STAN, L. CONSTANTINESCU
Polysilicon Anions Polymerization Degree Determination 406

O. FLOREA, M. MIHAI, E. TUDORACHE, F. VLAD
Experimental Study on Nickel Recovery from Spent Catalysts 411

E.POPOVICI, A.VASILE, A.POPA, M.CRUCEANU
Hydrance of Phosphate Ions from Waste waters on A and X Synthetic Zeolites under Various Cationic Forms 416

F.MATEI, V.PARASCHIVESCU, G.IONESCU
Aspects of Application of Electrochemical Sensor for Oxygen in Kinetic Determinations of Cobalt 420

L.IONIŢA, I.NAGY, O.MUNTEAN
Modelling of Gas-Liquid Reactors with Wet Fillers. II. Solving of Mathematical Model 424

V. MARINOIU, N. PARASCHIV
Advanced Automated System for the Chemization Propene Separation Process. I. System Structure 437

R.I.IATAN, C.FILIMON
Calculation of Flange and Clamp Assemblies. II 443

I.LUPUŢIU, O.GEORGESCU
Corrosion of Welded Joints of Tanks 449

S. CREŢU, O. MICU, M. CONSTANTINESCU, F. OPRIŞAN
Corrosion Inhibitors Used to Prevent the Corrosion Effects in Liquid Nitrogen Fertilizers 455

Brief Reports

M.PORAICU, C.PĂCURARIU
Kinetics of Oxidation in Liquid Phase of Isobutyraldehyde with Cerium Sulphate. IV 460

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

М. ЗАХАРЕСКУ, М. ПЭИЛЯНУ, Ц. МИХАЮ, М. СТАН, Л. КОНСТАНТИНЕСКУ
Определение степени полимеризации полисилицильных анионов 406

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ, Э. ТУДОРАКЕ, Ф. ВЛАД
Экспериментальное изучение рекуперации никеля из отработаных катализаторов 411

Э. ПОПОВИЧ, А. ВАСИЛЕ, А. ПОПА, М. КРУЧАНУ
Удерживание фосфатных ионов из сточных вод на синтетических цеолитах А и Х в разных катионных формах 416

Ф. МАТЕИ, В. ПАРАСКИВЕСКУ, Г. ИОНЕСКУ, Г. ИОНЕСКУ
Аспекты использования электрохимического сенсора кислорода при кинетическом определении кобальта. 420

Л. ИОНИЦЭ, И. ХАДЬ, О. МУНТЯН
Моделирование реакторов газ жидкость с орошаемой насадкой. II. Решение математической модели 424.

В. МАРИНОЮ, Н. ПАРАСКИВ
Развитая автоматическая система процесса выделения химизационного пропена.I. Структура системы 437

Р. И. ЯТАН, К. ФИЛИМОН
Расчёт соединений на фланцах и зажимах. II. 443

И. ЛУПУЦИУ, О. ДЖОРДЖЕСКУ
Коррозия сварных соединений ёмкостей 449

С. КРЕЦУ, О. МИКУ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Ф. ОПРИШАИ
Предупреждение эффектов коррозии в растворах азотных жидких удобрений путём использования ингибиторов коррозии 455

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. ПОРАЙКУ, К. ПЭКУРАРУ
Кинетика жидкофазного окисления изомаслякого альдегида сульфатом церия.IV. 460

Жела ше вступить в пербписку автопами могут обртиться по сдеду шему адресу

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P.12-202, România

GHEORGHE NEDELCU
IOAN V. NICOLESCU

Oxidehidrogenarea n – butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu

VI. Stabilirea gradului de reducere prin analiză termogravimetrică în sistemul catalitic MgO. 2 Fe_2O_3

C.Z.: 542.941.8:547.313

The variation of the reduction degree of the MgO.2Fe_2O_3 catalyst with the nature of the reducer and with the working conditions has been studied by an original method using the thermogravimetric analysis. The reduction degree of the catalyst is determined by the nature of the reducer and by the initial state of the reduced catalyst, conditioning the catalyst performances. The analysis showed that in an operating active state, the catalyst contains an optimum Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio which guarantees the high catalytic activity.

Изучалось изменение степени восстановления катализатора MgO .2Fe_2O_3 в зависи мости от природы восстановителя и от условий работы, при помощи оригинального метода с использованием термогравиметрического анализа. Степень восстановления катализатора определяется природой восстановителя и начальным состоянием восстанавливаемого катализатора, обуславливая его качества. Было определено, что в активном рабочем состоянии катализатор содержит определённое оптимальное соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+}, которое обеспечивает его высокую каталитическую актвность.

În procesul de oxidehidrogenare a *n* – butenelor la butadienă se utilizează catalizatori de tip feritic datorită performanţelor ridicate ale acestora, stabilităţii în timp a activităţii şi selectivităţii catalitice, bunei lor rezistenţe termice şi mecanice [1 – 5].

Aceste performanţe ridicate sînt determinate de:

a) alegerea condiţiilor optime de preparare a catalizatorului, care se referă în principal la stabilirea:

- metalului sau metalelor care formează cu fierul ferita;
- precursorilor fierului şi ai celorlalte metale;
- metodei de preparare a catalizatorului;
- raportul atomic optim dintre componentele metalice, care defineşte compoziţia chimică a catalizatorului;
- regimul optim de tratament termic.

b) alegerea condiţiilor optime de exploatare a catalizatorului, care se referă în principal la stabilirea:

- naturii agentului de activare prin reducere;
- timpului şi temperaturii de activare;
- raportului molar dintre componente (n – butene, aer, abur);
- vitezei volumare;
- temperaturii optime de reacţie.

Cele menţionate ilustrează complexitatea deosebită a procesului de oxidehidrogenare a n – butenelor la butadienă, performanţa catalizatorului depinzînd de foarte mulţi factori.

Proprietăţile catalitice ale sistemului MgO. *n* Fe_2O_3, pentru $n = 1, 2, 3, 4$ şi 5, în funcţie de unii parametri, au fost prezentate în lucrările anterioare [1, 6 – 8].

În această lucrare se prezintă o metodă bazată pe analiza termogravimetrică, prin care se poate determina gradul de reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3, în funcţie de natura agentului reducător şi de condiţiile de reducere în corelare cu activitatea catalitică.

I. Partea experimentală. Rezultate şi discuţii

Studiile anterioare efectuate asupra sistemului catalitic MgO. *n* Fe_2O_3 au stabilit valoarea optimă a lui $n = 2$ pentru care catalizatorul are activitate maximă. S-au stabilit, de asemenea, temperatura şi timpul de tratament optim al catalizatorului.

O etapă importantă în stabilir a condiţiilor optime, care asigură catalizatorului a tivitatea catalitică maximă, o constituie activarea prin reducere a catalizatorului, efectuată cu un agent de reducere, în condiţii determinate de temperatu şi timp.

Catalizatorul de compoziţie optimă, MgO. 2 Fe_2O_3, conţine, după calculul teoretic, 44,44% Fe_2O_3 în exces şi 55,56% ferită de magneziu - $MgFe_2O_4$.

Oxidul de fier, α - Fe_2O_3, este un catalizator activ în reacţia de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă [9].

Selectivitatea pentru butadienă este mică, ea de-

pinzînd de temperatura de reacţie; la temperaturi joase de reacţie, 400°C, selectivitatea în butadienă are o valoare de 85 - 86 %, ea scăzînd la 70 - 71 % la temperatura de 540°C [1]. Această schimbare a selectivităţii se datoreşte naturii diferite a energiei de legătură a oxigenului de pe suprafaţa catalizatorului care ia parte la reacţie şi în acelaşi timp schimbării structurii fazelor sub influenţa mediului de reacţie [10].

În general, un catalizator complet oxidat duce la produse de oxidare totală; odată cu reducerea suprafeţei, sensul reacţiei se schimbă în domeniul oxidării selective. Acest lucru este posibil deoarece interacţiunea agentului de reducere cu suprafaţa catalizatorului duce la schimbarea naturii acesteia reducînd-o parţial [11,12].

La o stare parţial redusă [13], viteza reacţiei de reducere şi de oxidare a catalizatorului coincide cu viteza reacţiei catalitice, ceea ce indică faptul că reacţia decurge după un mecanism de fază oxidoreducător pe o suprafaţă parţial redusă [14].

În etapa de tratament termic al catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3, în reacţia dintre Fe_2O_3 şi MgO se formează ferita de magneziu, $MgFe_2O_4$, oxidul de fier în exces găsindu-se sub formă de α- Fe_2O_3.

Ferita de magneziu, $MgFe_2O_4$, are o structură spinelică inversă, în care cationii bivalenţi de Mg^{2+} ocupă golurile octaedrice, iar cationii trivalenţi de Fe^{3+} sînt dispuşi jumătate în golurile tetraedrice şi jumătate în golurile octaedrice, astfel:

$$(Fe^{3+})\,[Mg^{2+}\,Fe^{3+}]\,O_4$$

Distribuţia cationilor în golurile tetraedrice şi octaedrice determină, în mare măsură, proprietăţile fizice ale feritei de magneziu, aceasta fiind dependentă de temperatura de tratament termic [16 – 18].

Oxidul de fier în exces, Fe_2O_3, la temperatură ridicată de tratament termic, se dizolvă în cantităţi mari în ferita de tip spinelic - $MgFe_2O_4$ - , solubilitatea crescînd cu temperatura [15].

În vederea stabilirii gradului de reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3, s-a utilizat metoda de analiză termogravimetrică avîndu-se în vedere următoarele consideraţii şi utilizîndu-se următoarea metodologie de lucru.

În procesul de activare prin reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3, în funcţie de natura agentului de reducere şi de condiţiile tehnice experimentale, va avea loc o reducere mai avansată sau mai mică a catalizatorului, determinată de modificarea stării de valenţă a Fe^{3+} la Fe^{2+} sau Fe^{o}. Gradul de reducere a Fe^{3+} va fi determinat de poziţia sa în:

- reţeaua spinelică a feritei de magneziu, $MgFe_2O_4$, (gol tetraedric sau gol octaedric);
- α - Fe_2O_3 în exces;

precum şi de condiţiile experimentale (temperatura de reducere, timp de reducere, natura agentului de reducere). Cu certitudine poziţia Fe^{3+} va condiţiona viteza de reducere, cît şi starea finală a fierului (Fe^{2+} sau Fe^{o}). Reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} sau Fe^{o} va determina o scădere în greutate a catalizatorului în funcţie de cantitatea de Fe^{3+} redus, aflat în diferite stări de oxidare.

În vederea stabilirii transformărilor care au loc în structura catalizatorului în timpul reducerii la temperatura de 500°C, s-a utilizat drept agent de reducere: hidrogen, metan şi *n* – butene, la un debit de 50 cm^3/min/5 cm^3 catalizator.

După reducerea catalizatorului, care în prealabil a fost calcinat la 1 000°C, cu agentul de reducere ales şi în condiţiile tehnice alese, acesta a fost pasivat în atmosferă de argon pînă la temperatura camerei şi apoi analizat termogravimetric în următoarele condiţii:

- domeniul de temperatură: 20 - 1 000°C;
- viteza de creştere a temperaturii: 10°C / min;
- probă-etalon Al_2O_3 calcinat la 1 200°C;
- mediu: aer static;
- creuzet: platină.

În timpul analizei termogravimetrice, Fe^{o} sau Fe^{2+}, datorită mediului oxidant, se vor oxida la Fe^{3+}, ceea ce va determina o creştere în greutate a probei, pusă în evidenţă de curba TG. Din creşterea în greutate a probei se poate determina gradul de reducere a catalizatorului, deoarece, creşterea în greutate a probei de catalizator în timpul oxidării la analiza termogravimetrică este egală cu scăderea în greutate a probei de catalizator în timpul reducerii.

Creşterea în greutate a probei va fi însoţită pe curba DTA cu efecte exoterme specifice pe domenii de temperatură caracteristice.

Pe baza calculului stoichiometric, creşterea maximă în greutate a catalizatorului redus, dacă se consideră că reducerea s-a făcut cantitativ la fier metalic, Fe^{o}, trebuie să fie de 42,85 %, iar dacă reducerea s-a făcut cantitativ numai pînă la Fe^{2+} de 11,11 %.

1. Stabilirea gradului de reducere a Fe_2O_3 şi MgO.

În condiţiile de reducere şi de reoxidare arătate, s-a stabilit, pentru început, modul de comportare a materiilor prime utilizate la prepararea catalizatorului $Fe_2O_3 . x\,H_2O$ şi MgO calcinate la 1 000°C sau necalcinate, la reducere cu hidrogen, metan şi *n* – butene, la temperatura de 500°C, timp de 60, 120 şi, respectiv, 180 min, la un debit de 50 cm^3/ min/ 5cm^3 catalizator.

Rezultatele obţinute şi prezentate în figurile 1, 2 şi 3 duc la următoarele concluzii:

- creşterea în greutate a Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C sau necalcinat, este în funcţie de natura agentului de reducere utilizat; creşterea în greutate a probei se realizează în ordinea în care creşte caracterul reducător al agentului şi anume: *n* – butene < metan < hidrogen;
- la reducerea cu hidrogen Fe^{3+} se reduce la Fe^{2+} şi Fe^{o};
- la reducerea cu *n* – butene sau cu metan Fe^{3+} se reduce la Fe^{2+};
- pentru toţi agenţii de reducere studiaţi reducerea Fe^{3+} nu se face cantitativ;

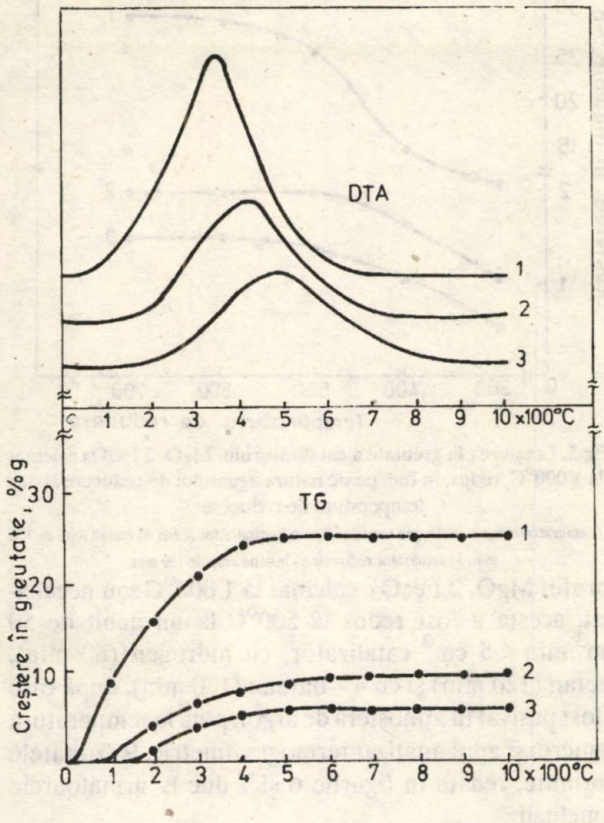


Fig.1. Curbele caracteristice DTA şi TG ale Fe_2O_3 necalcinat, redus la 500°C cu:
1) hidrogen, 60 min; 2) metan, 120 min; 3) n - butene, 180 min.

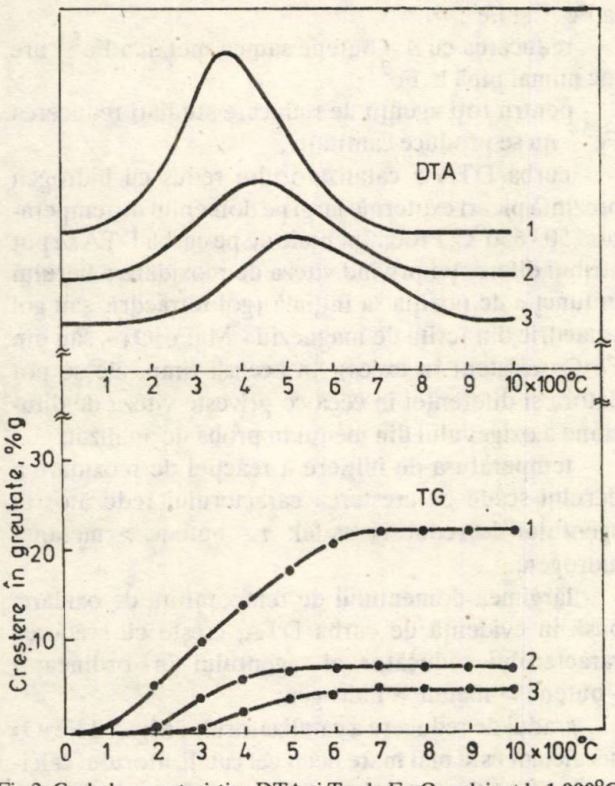


Fig.2. Curbele caracteristice DTA şi Tg ale Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C, redus la 500°C cu:
1) hidrogen, 60 min; 2) metan, 120 min; 3) n - butene, 180 min.

- creşterea în greutate a Fe_2O_3 necalcinat este mai mare comparativ cu a Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C, ceea ce indică gradul de reducere mai mare a Fe_2O_3 necalcinat. Reducerea Fe^{3+} este condiţionată de poziţia lui în golurile tetraedrice sau octaedrice din Fe_3O_4 format în timpul calcinării din Fe_2O_3, sau din α - Fe_2O_3 din exces. Rezultatele obţinute permit să se aprecieze că Fe^{3+} din structura spinelică se reduce mai greu, comparativ cu Fe^{3+} din Fe_2O_3, ceea ce este confirmat de creşterea mai mică în greutate a probei calcinată la 1 000°C.

- pentru ambele probe de Fe_2O_3 (calcinat sau necalcinat), temperatura de iniţiere a reacţiei de oxidare a fierului scade cu creşterea caracterului reducător al agentului, şi anume: *n* – butene > metan > hidrogen;

- pentru ambele probe temperatura finală, la care se termină oxidarea fierului, scade cu creşterea caracterului reducător al agentului, şi anume: *n* – butene> metan > hidrogen;

- intensitatea efectului exoterm de pe curba DTA creşte cu creşterea caracterului reducător al agentului, şi anume: *n* – butene < metan <hidrogen;

- intensitatea efectului exoterm este mai mare în cazul probei necalcinate;

- analizat termogravimetric, MgO, calcinat la 1 000°C sau necalcinat, redus cu hidrogen, metan sau *n* –butene, a dus la obţinerea curbelor caracteristice redate în figura 3 care ilustrează faptul că în timpul reducerii la 500°C, indiferent de natura agentului reducător, MgO nu suferă nici o transformare.

2. Stabilirea timpului optim de reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3

În vederea stabilirii timpului optim de reducere, catalizatorul MgO. 2 Fe_2O_3 a fost redus la 500°C, la un

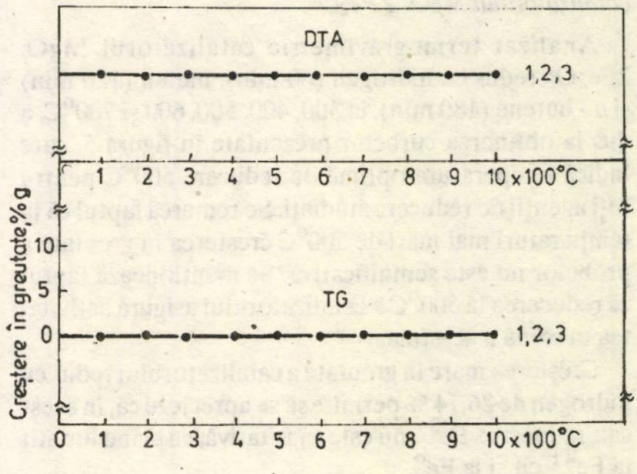


Fig.3. Curbele caracteristice DTA şi TG ale MgO, calcinat la 1 000°C şi necalcinat, redus la 500°C cu:
1) hidrogen, 60 min; 2) metan, 120 min; 3) n - butene, 180 min.

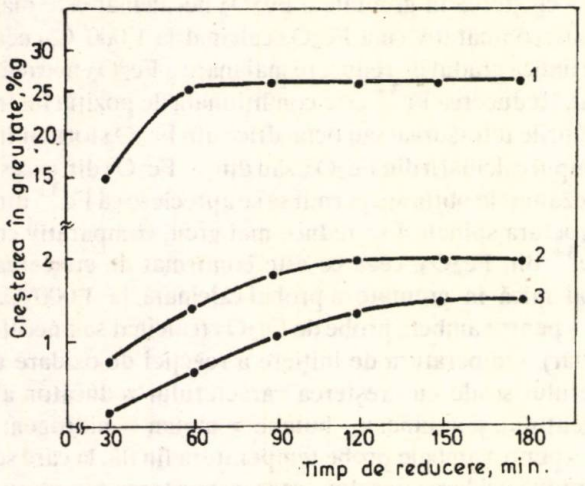


Fig.4. Creşterea în greutate a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C, redus la 500°C, în funcţie de natura agentului de reducere şi de timpul de reducere:

1) catalizator redus cu hidrogen; 2) catalizator redus cu metan; 3) catalizator redus cu n - butene.

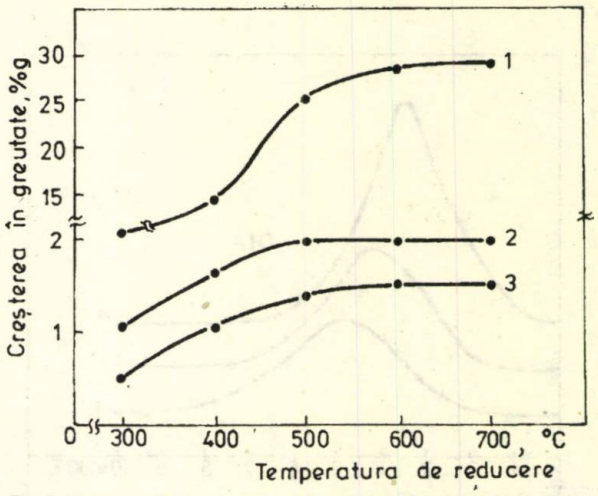


Fig.5. Creşterea în greutate a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C, redus, în funcţie de natura agentului de reducere şi de temperatura de reducere:

1) catalizator redus cu hidrogen timp de 60 min; 2) catalizator redus cu metan timp de 120 min; 3) catalizator redus cu n - butene timp de 180 min.

debit de 50 cm^3/min/ 5 cm^3 catalizator, timp de 30, 60, 90, 120 şi 180 min cu hidrogen, metan şi *n* – butene. După reducere, catalizatorul a fost pasivat în atmosferă de argon pînă la temperatura camerei şi apoi analizat termogravimetric.

Creşterea în greutate a catalizatorului redus, determinată din curba TG, redată în figura 4, indică următoarele valori optime ale timpului de reducere:

- pentru hidrogen 60 min;
- pentru metan 120 min;
- pentru *n* – butene 180 min;

deoarece după aceste valori nu se mai pune în evidenţă pe curba TG o creştere semnificativă în greutate a probelor. Este de remarcat faptul că aceste valori ale timpului de reducere sînt cele care asigură activitatea catalitică maximă a catalizatorului.

3. Stabilirea temperaturii optime de reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3

Analizat termogravimetric catalizatorul MgO. 2Fe_2O_3 redus cu hidrogen (60 min), metan (120 min) şi *n* - butene (180 min), la 300, 400, 500, 600 şi 700°C, a dus la obţinerea curbelor prezentate în figura 5, care indică temperatura optimă de reducere 500°C pentru toţi agenţii de reducere studiaţi. Se remarcă faptul că la temperaturi mai mari de 500°C creşterea în greutate a probelor nu este semnificativă. Se menţionează faptul că reducerea la 500°C a catalizatorului asigură activitatea maximă a acestuia.

Creşterea mare în greutate a catalizatorului redus cu hidrogen de 26,74 % permite să se aprecieze că, în acest caz, reducerea Fe^{3+} nu este cantitativă, ea avînd loc atît la Fe^{2+} cît şi la Fe^{o}.

Creşterea mai mică în greutate a catalizatorului redus cu metan de 2,00 % şi redus cu n - butene, de 1,56 %, sugerează faptul că Fe^{3+} se reduce numai pînă la Fe^{2+} şi că reducerea nu este cantitativă.

În vederea stabilirii gradului de reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3, calcinat la 1 000°C sau necalcinat, acesta a fost redus la 500°C la un debit de 50 cm^3/min / 5 cm^3 catalizator, cu hidrogen (60 min), metan (120 min) şi cu *n* – butene (180 min), după care a fost pasivat în atmosferă de argon pînă la temperatura camerei şi apoi analizat termogravimetric. Rezultatele obţinute, redate în figurile 6 şi 7 duc la următoarele concluzii:

- gradul de reducere a catalizatorului creşte cu creşterea caracterului reducător al agentului în ordinea: *n* – butene < metan < hidrogen;
- reducerea cu hidrogen a Fe^{3+} poate avea loc pînă la Fe^{2+} şi Fe^{o};
- reducerea cu *n* – butene sau cu metan a Fe^{3+} are loc numai pînă la Fe^{2+};
- pentru toţi agenţii de reducere studiaţi reducerea Fe^{3+} nu se produce cantitativ;
- curba DTA a catalizatorului redus cu hidrogen prezintă picuri exoterme largi pe domeniul de temperatură 50 - 650°C. Proeminenţele de pe curba DTA se pot atribui diferenţei privind viteza de reoxidare a fierului în funcţie de poziţia sa iniţială (gol tetraedric sau gol octaedric din ferita de magneziu - $MgFe_2O_4$ -, sau din Fe_2O_3 existent în exces). În acelaşi timp, ele se pot datora şi diferenţei în ceea ce priveşte viteza de difuziune a oxigenului din mediu în proba de analizat;
- temperatura de iniţiere a reacţiei de reoxidare a fierului scade cu creşterea caracterului reducător al agentului de reducere astfel: *n* – butene > metan > hidrogen;
- lărgimea domeniului de temperatură de oxidare, pusă în evidenţă de curba DTA, creşte cu scăderea caracterului reducător al agentului în ordinea: *n* – butene > metan > hidrogen;
- gradul de reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 necalcinat este mai mare decît cel catalizatorului calcinat la 1 000°C, ceea ce indică faptul că ferita de magneziu - $MgFe_2O_4$ - nu favorizează reducerea fierului.

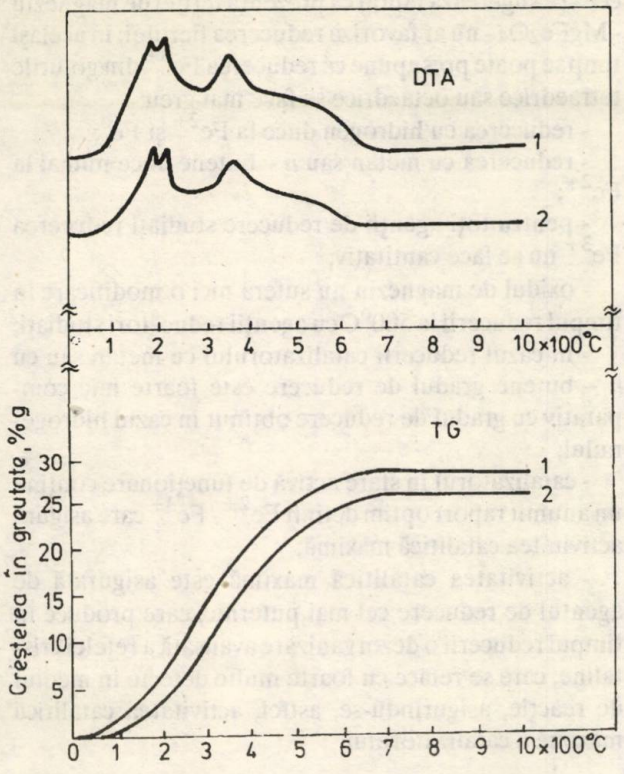


Fig.6. Curbele caracteristice DTA şi TG ale catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 redus la 500°C cu hidrogen timp de 60 min:
1) catalizator necalcinat; 2) catalizator calcinat la 1 000°C.

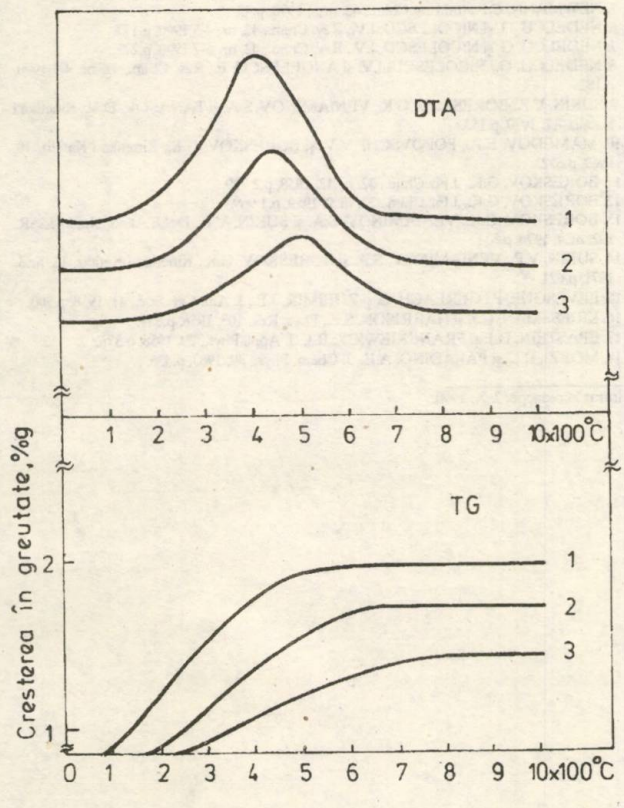


Fig.8. Curbele caracteristice DTA şi TG ale catalizatorului MgO. 2Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C, redus la 500°C şi apoi testat la 480°C:
1) catalizator redus cu hidrogen timp de 60 min; 2) catalizator redus cu metan timp de 120 min; 3) catalizator redus cu n - butene timp de 180 min.

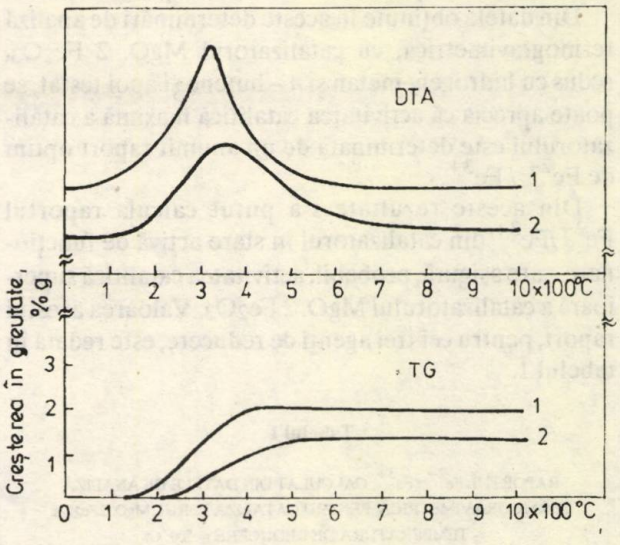


Fig.7. Curbele caracteristice DTA şi TG ale catalizatorului MgO. 2Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C, redus la 500°C:
1) catalizator redus cu metan timp de 120 min; 2) catalizator redus cu n - butene timp de 180 min.

În scopul studierii schimbărilor care au loc în structura catalizatorului în timpul reacţiei de oxidehidrogenare a *n* – butenelor la butadienă (mediul de reacţie fiind compus din *n* – butene - agent reducător, aer - agent oxidant şi abur - diluant) catalizatorul MgO. 2 Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C, redus la 500°C cu hidrogen (60 min), metan (120 min) şi *n* – butene (180 min) a fost testat în reacţia de oxidehidrogenare a *n* – butenelor la butadienă în condiţiile optime de reacţie. În momentul în care activitatea catalitică a avut valoarea maximă şi constantă, s-a întrerupt admisia amestecului reactant şi imediat s-a trecut peste catalizator, pentru pasivare, argon, pînă la temperatura camerei, după care probele de catalizator astfel obţinute au fost analizate termogravimetric. Rezultatele obţinute, redate în figura 8, indică faptul că, în timpul reacţiei, catalizatorul redus iniţial suferă transformări esenţiale, cea mai importantă observaţie fiind aceea că el se reoxidează, însă nu în totalitate, deoarece creşterea în greutate a probelor de catalizator este foarte mică, şi anume:

- 1,88 % în cazul reducerii cu hidrogen;
- 1,50 % în cazul reducerii cu metan;
- 1,00 % în cazul reducerii cu *n* – butene.

Curbele DTA obţinute prezintă un pic exoterm datorat reoxidării Fe^{2+} la Fe^{3+}, care se desfăşoară pe un domeniu larg de temperatură 100 - 800°C; lărgimea lui crescînd în ordinea: hidrogen < metan < *n* – butene.

Datorită creşterii foarte mici în greutate a catalizatorului, se poate considera că în stare activă de funcţionare catalizatorul are un grad de reducere mic, conţinînd Fe^{2+} şi Fe^{3+}.

Este de remarcat faptul că pe intervalul de temperatură 400 - 900°C nu se pune în evidenţă o scădere în greutate a probelor de catalizator, ceea ce indică faptul că, în timpul reacţiei de oxidehidrogenare a *n* – butene-

lor la butadienă, pe catalizator nu se depune cocs.

Din datele obţinute în aceste determinări de analiză termogravimetrică, cu catalizatorul MgO. 2 Fe_2O_3, redus cu hidrogen, metan şi *n* – butene şi apoi testat, se poate aprecia că activitatea catalitică maximă a catalizatorului este determinată de un anumit raport optim de Fe^{2+} / Fe^{3+}.

Din aceste rezultate s-a putut calcula raportul Fe^{2+}/Fe^{3+} din catalizatorul în stare activă de funcţionare, care asigură, probabil, activitatea catalitică superioară a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3. Valoarea acestui raport, pentru cei trei agenţi de reducere, este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

RAPORTUL Fe^{2+} / Fe^{3+}, CALCULAT DIN DATELE DE ANALIZĂ TERMOGRAVIMETRICĂ, PENTRU CATALIZATORUL MgO. 2Fe_2O_3.
- TEMPERATURA DE REDUCERE = 500°C;
- TEMPERATURA DE REACŢIE = 480°C;

Agent de reducere	Timp de reducere,min	Fe^{2+} / Fe^{3+}
Hidrogen	60	0,22
Metan	120	0,19
n - Butene	180	0,17

II. Concluzii

Cercetările efectuate în vederea stabilirii gradului de reducere a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 prin analiză termogravimetrică, duc la următoarele concluzii:

- stabilirea gradului de reducere a catalizatorului se poate face cu rezultate bune utilizîndu-se metoda analizei termogravimetrice;
- gradul de reducere a Fe_2O_3 necalcinat este mai mare comparativ cu al Fe_2O_3 calcinat la 1 000°C;
- gradul de reducere a catalizatorului creşte cu creşterea caracterului reducător al agentului astfel: *n*–butene < metan < hidrogen;
- gradul de reducere a catalizatorului necalcinat este mai mare comparativ cu cel al catalizatorului calcinat, ceea ce sugerează faptul că prezenţa feritei de magneziu - $MgFe_2O_4$ - nu ar favoriza reducerea fierului; în acelaşi timp se poate presupune că reducerea Fe^{3+} din golurile tetraedrice sau octaedrice se face mai greu;
- reducerea cu hidrogen duce la Fe^{2+} şi Fe^{o};
- reducerea cu metan sau *n* – butene duce numai la Fe^{2+};
- pentru toţi agenţii de reducere studiaţi reducerea Fe^{3+} nu se face cantitativ;
- oxidul de magneziu nu suferă nici o modificare în timpul reducerii la 500°C cu agenţii reducători studiaţi;
- în cazul reducerii catalizatorului cu metan sau cu *n* – butene gradul de reducere este foarte mic comparativ cu gradul de reducere obţinut în cazul hidrogenului;
- catalizatorul în stare activă de funcţionare conţine un anumit raport optim definit Fe^{2+} / Fe^{3+} care asigură activitatea catalitică maximă;
- activitatea catalitică maximă este asigurată de agentul de reducere cel mai puternic, care produce în timpul reducerii o dezorganizare avansată a reţelei cristaline, care se reface cu foarte multe defecte în mediul de reacţie, asigurîndu-se, astfel, activitatea catalitică maximă a catalizatorului.

Bibliografie

1. NEDELCU, G. şi NICOLESCU, I.V., Rev. Chim., 42,nr.1-3 , 1990, p.21.
2. xxx Brevet S.U.A., 4 020 120, 1977.
3. xxx Brevet S.U.A., 3 951 869, 1976.
4. MARGOLIS, Y.I., J. Catal., 21, 1971, p.93.
5. NEWMANN, C.F., Ind.Eng.Chim., 62, nr.., 1970, p.42.
6. NEDELCU, G. şi NICOLESCU, I.V., Rev. Chim., 42, nr. 4-5 1990, p.177.
7. NEDELCU, G. şi NICOLESCU, I.V., Rev. Chim., 42, nr. 6-7 1990, p.273.
8. NEDELCU, G., NICOLESCU, I.V. şi ANGELESCU, E., Rev. Chim., 42, nr. 4-5 1990, p.182.
9. SUKIN, V.P., BORESKOV, G.K., VENIAMINOV, S.A. şi TANASOV, D.V., Kinetika i Kataliz, 11, 1970, p.153.
10. MAMEDOV, E.A., POPOVSCHI, V.V. şi BORESKOV, G.K., Kinetika i Kataliz, 10, 1969, p.852.
11. BORESKOV, G.K., J.Fiz.Chim., 32, nr.12, 1958, p.2 739.
12. BORESKOV, G.K., J.Fiz.Chim., 33, nr.9, 1959, p.1 969.
13. BORESKOV, G.K., VENIAMINOV, S.A. şi SUKIN, V.P., Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 192, nr.4, 1970, p.831.
14. SUKIN, V.P., VENIAMINOV, S.A. şi BORESKOV, G.K., Kinetika i Kataliz, 12, nr.3, 1971, p.621.
15. LEVESGUE, P., GERLACH, L. şi ZUEIMIR, J.E., J. Am. Cer. Soc., 41, 1958, p.300.
16. KRIESSMAN, C.J. şi HARRISON, S.E., Phys, Rev. 103, 1956, p.857.
17. EPASTEIN, D.J. şi FRANCKIEWICZ, B.J., J. Appl. Phys., 29, 1958, p.376.
18. MOZZI, R.L. şi PALADINO, A.E., J. Chem. Phys., 39, 1963, p.435.

Intrat în redacţie: 2. X. 1990.

ŞERBAN FLORIŢA
IOAN HAVRINCEA
CORINA FLORIŢA
TIBERIU VILICS
MARIUS MĂTIEŞ
ELENA JUGĂNARU
DORIN BOMBOŞ

Studiul influenţei diferiţilor parametri în reacţia de hidrogenare catalitică a diacetonalcoolului la hexilenglicol

C.Z.: 542.941:547.421.2

The catalytic hydrogenation, a process which, up till now, has been thought as being specific to oil refineries is becoming the basic process of synthesis for various more or less complex intermediates or finites. The hexyleneglycole with various applications in many domains: chemical industry, medicines industry, plastics industry, pesticides industry, octane number raising a.s.o. This study deals with the influence of the technological parameters-pressure, temperature molar ratio of raw materials and flow rate- on the technological performances in order to determine the manufacturing process of the hexyleneglycol on a 55% Ni/kieselgur catalyst.

Метод каталитической гидрогенизации который до недавнего времени считался специфическим для нефтеперегонных заводов с каждым днм превращается в один из основных методов синтеза различных промежуточных или конечных более или менее сложных продуктов. Гексиленгликоль является диолом, имеющим многочисленные применения в разных отраслях, начиная с косметической промышленности , фармацевтической промышленности и продолжая промышленностью пестицидов, пластмасс, животноводством и др в настоящей работе описано влияние технологических параметров- давления, температуры, молярного соотномения исходных веществ и обьмной скорости - на технологические достижение с целью определения оптимальных условый процесса получения гексиленгликоля на катализаторе типа 55%Ni/ кизельгур.

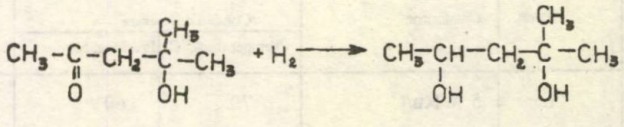
Hexilenglicolul (2-metil-2,4-pentandiol) este un diol cu largi utilizări: agent de reticulare şi plastifiere în adezivi, lichid antigel, lichid de frînă. Se utilizează, de asemenea, pentru obţinerea cerurilor lichide, săpunurilor, compuşilor destinaţi creşterii cifrei octanice la benzine, emulsiilor fotografice, în domeniul pesticidelor, produselor cosmetice, în industria de medicamente etc. [1].

Se cunosc diferite metode de obţinere a hexilenglicolului [1–5], dar procedeele de bază pornesc de la acetonă prin condensarea căreia, în cataliză bazică, se obţine diacetonalcool (2-metil-2-hidroxi-4-pentanonă), care apoi se hidrogenează catalitic la hexilenglicol [6–10].

Reacţia principală de obţinere a hexilenglicolului este însoţită de o serie de reacţii secundare după cum se vede în schema reacţiilor prezentate în continuare:

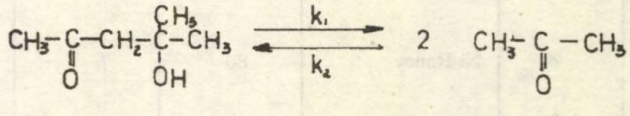
Reacţia principală:

Hidrogenarea diacetonalcoolului (DAA) la hexilenglicol (HG) (1):

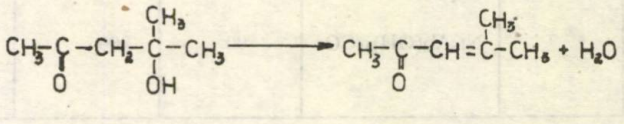


Reacţii secundare:

Descompunerea diacetonalcoolului în acetonă(A) (2):

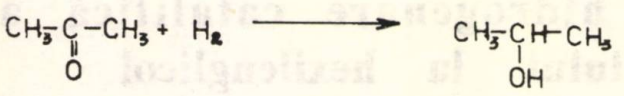


Deshidratarea diacetonalcoolului cu formarea oxidului de mesitil (OM) (3):

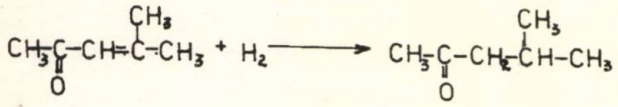


Ing. ŞERBAN FLORIŢA, ing.IOAN HAVRINCEA, ing.CORINA FLORIŢA, ing. TIBERIU VILICS şi dr. ing. MARIUS MĂTIEŞ, Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice - Bucureşti. Laborator de Cercetare - Timişoara.
Ing. ELENA JUGĂNARU şi ing. DORIN BOMBOŞ, Instiutul de Cercetări Chimice - Bucureşti.

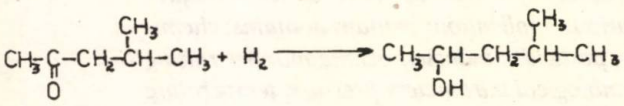
Hidrogenarea acetonei la izopropanol (*i*-PrOH) (4):



Hidrogenarea oxidului de mesitil la metilizobutilcetonă (MIBC)(5):



Hidrogenarea metilizobutilcetonei la metilizobutilcarbinol (MIBK)(6):



În tabelul 1 sînt prezentate diverse procedee de hidrogenare a diacetonalcoolului descrise de literatura de specialitate, care utilizează diferite sisteme catalitice. Cel mai utilizat catalizator este Ni-Raney pulverulent. Majoritatea autorilor utilizează tehnica reactorului tip "Slurry" (catalizator fin divizat, suspendat în fază lichidă). Utilizarea reactorului tip "Trickle bed" (reactor tubular cu catalizator în strat fix, sistem gaz/lichid/solid) reclamă utilizarea unor presiuni ridicate de peste 100 bari.

În această lucrare s-a studiat influenţa presiunii, temperaturii, raportului molar hidrogen/diacetonalcool, viteză volumară, asupra performanţelor unui catalizator comercial tip 55 % Ni/kieselgur în procesul de hidrogenare a diacetonalcoolului la hexilenglicol.

Partea experimentală

Experimentările au fost efectuate pe o instalaţie micropilot de hidrogenare (fig.1), cu funcţionare continuă, echipată cu un reactor tubular cu volum util 1,5 l, cu raportul H/D=80, încălzit electric, cu reglare automată a temperaturii. Instalaţia dispune de un preîncălzitor electric pentru amestecul de reactanţi (diacetonalcool şi hidrogen) şi produs brut recirculat plasat la intrarea în reactorul catalitic. Efluentul din reactor (produs brut hidrogenat şi excesul de hidrogen) este răcit în două trepte în contracurent cu materia primă şi apoi într-un răcitor final cu apă. După răcire, amestecul este dirijat în separatorul gaz-lichid. Hidrogenul excedentar este evacuat cu "debit reglat" la facla rece a instalaţiei. Produsul brut hidrogenat este evacuat cu "nivel reglat" din separator, măsurat şi analizat. O parte din fluxul lichid este recirculat, amestecat cu materia primă (diacetonalcoolul) şi alimentează continuu reactorul catalitic.

Diacetonalcoolul utilizat ca materie primă, provenit de la o instalaţie pilot de la C.P. Brazi a avut următoarea compoziţie: diacetonalcool -86,67%, acetonă-6,37%,oxid de mesitil-5,06 %,apă- 1,90 %.

Caracteristicile hidrogenului sînt următoarele: concentraţie minimă -99 % vol.,conţinut de CO maxim-5 p.p.m.,conţinut de CH_4 maxim 1% vol.

Catalizatorul comercial de tip 55 % Ni/kieselgur a fost activat înainte de începerea programului experimental în curent de hidrogen la temperatura de 180-200°C,presiunea de 10 bari timp de 3 h. S-a efectuat apoi un test de stabilitate a activităţii. S-a constatat că după circa 60 h de funcţionare în regim constant de temperatură (110°C),presiune (30 bari),viteză volu-

Tabelul 1

PROCEDEE DE OBŢINERE A HEXILENGLICOLULUI PRIN HIDROGENAREA CATALITICĂ A DIACETONALCOOLULUI

Nr.crt.	Catalizator	Condiţii de operare		Performanţele procedeului	Observaţii	Indicaţii bibliografice
		Temperatură, °C	Presiune, bar			
1.	5 % Ru/C	70	60		După 100 min sistemul nu mai consumă H_2	[1]
2.	Ni-Raney	80	35		Proporţie ridicată de produse secundare	[2]
3.	Ni-Raney	80	1	Conversie 98 % Selectivitate 76 % Randament 75 %		[3]
4.	Ni-Raney	80	7	Conversie 83 %	Proporţie ridicată de produse secundare	[4]
5.	Ni-Raney	100	90	Hexilenglicol în produsul de reacţie 78 %		[5]
6.	Cromit de Cu,Ni/ /suport	150	175		Proporţie ridicată de produse secundare	[6]
7.	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3$	90	200	Conversie 96 % Selectivitate 97 % Randament 99 %		[7]

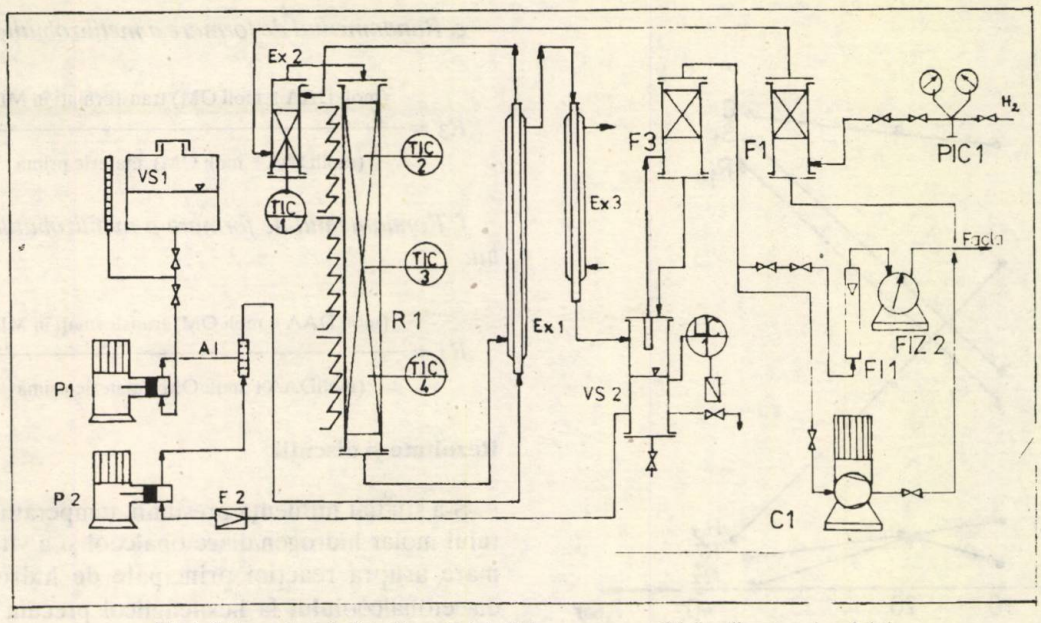


Fig.1. Schema instalaţiei micropilot de hidrogenare catalitică a diacetonalcoolului:
A 1 - amstecător; C 1 - compresor; Ex 1 - preîncălzitor; Ex 2 - evaporator;
F 1, F 2, F 3 - filtre; P 1 - pompă dozatoare; P 2 - pompă recirculare; TIC 1-4 - regulator temperatură; FI 1 - rotametru; FIZ - contor; LIC 1 - regulator nivel; PIC 1 - reductor de presiune; R 1 - reactor catalitic; VS 1 - rezervor diacetonalcool; VS 2 - separator gaz/lichid.

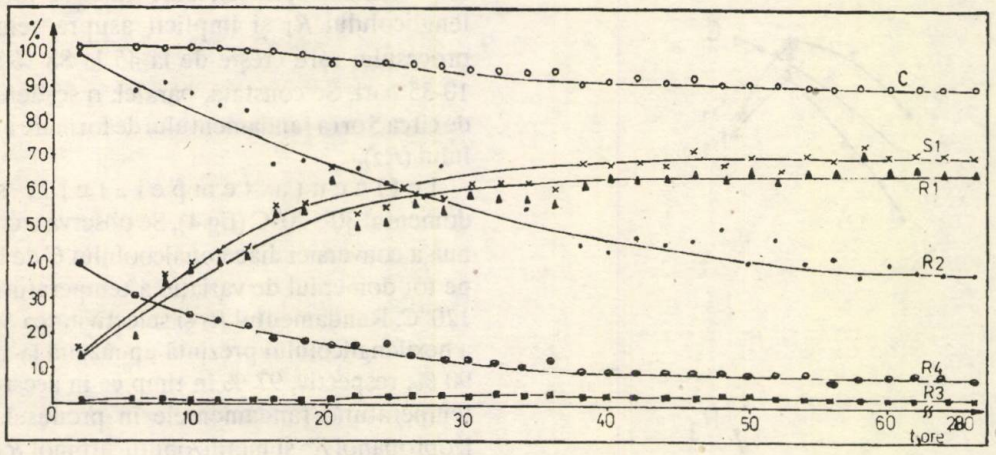


Fig.2. Stabilizarea activităţii catalizatorului de tip 55 % Ni/kieselgur. Variaţia conversiei, randamentului şi selectivităţii în funcţie de timp (t = 110°C,p = 35 bari,V_v = 0,16 h^{-1} şi raportul molar hidrogen/diacetonalcool = 14/1)

mară (0,16 h^{-1}) şi raport molar hidrogen/diacetonalcool (14/1) se atinge un regim staţionar de funcţionare (fig.2). Testul s-a efectuat în cele mai severe condiţii de exploatare pentru stabilizarea în timp cît mai scurt a activităţii catalizatorului. În intervalul de funcţionare 60-280 h, s-a realizat programul experimental, iar ulterior s-a revenit la testul iniţial de activitate catalitică. S-a constatat că valorile conversiei, randamentului, selectivităţii sînt practic identice după 280 h cu cele realizate după 60 h de funcţionare. În aceste condiţii se poate aprecia că studiul influenţei parametrilor s-a realizat în regim de stabilitate a catalizatorului de tip 55 % Ni/kieselgur.

Compoziţia materiei prime şi a produsului de reacţie s-a determinat prin analiza gaz-cromatografică pe un aparat Chromatron GCHF-18.3 echipat cu detector de ionizare în flacără, utilizîndu-se o coloană cromatografică cu lungimea de 2m, diametrul interior 3,5mm umplută cu 10% carbowax 20M/ Chromosorb W/AW-DMCS (60-80 mesh). Condiţiile de cromatografiere au fost: temperatură programată a coloanei 110-210°C, viteza de încălzire 12°C/min, izoterm iniţial 4 min, izoterm final 5 min, debit gaz purtător (N_2) 50 ml/min.

Conversia, selectivitatea, randamentul s-au determinat cu relaţiile:

a. Conversia diacetonalcoolului:

$$C = \frac{\text{moli DAA transformat}}{\text{moli DAA materie primă}} \times 100$$

b. Randamentul de formare a hexilenglicolului:

$$R_1 = \frac{\text{moli DAA transformaţi în HG}}{\text{moli DAA materie primă}} \times 100$$

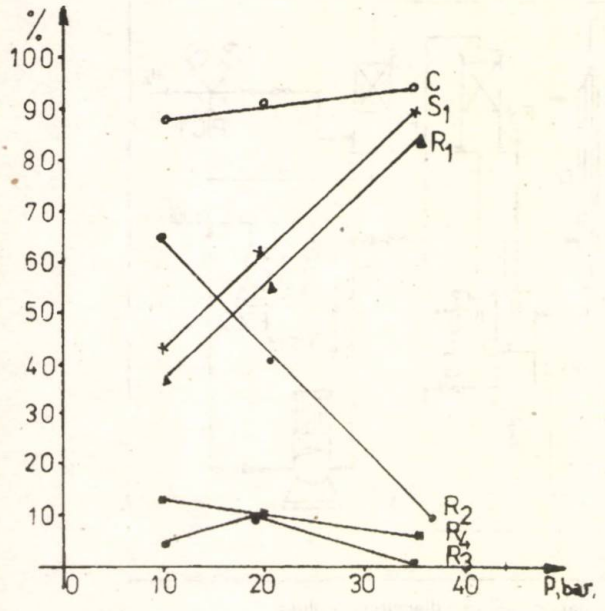


Fig.3. Variaţia conversiei (c), randamentului (R) şi selectivităţii (S) în funcţie de presiune (t = 110°C, V_v = 0,16 h^{-1}, R_m = 56).

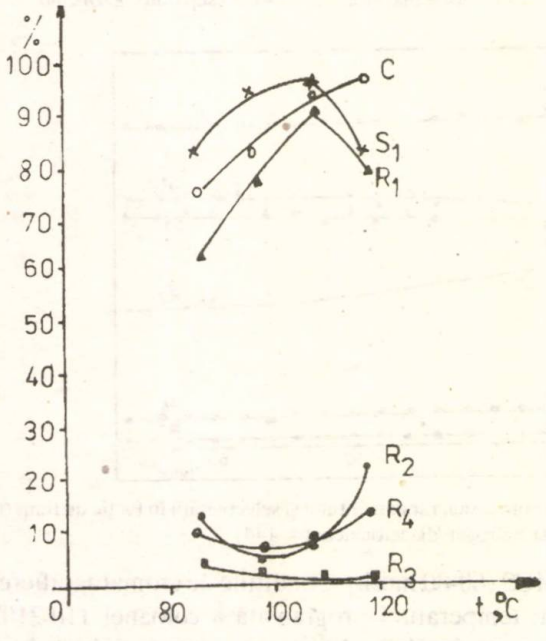


Fig.4. Variaţia conversiei (c), randamentului (R) şi selectivităţii (S) în funcţie de temperatură (V_v = 0,16 h^{-1}, R_m = 42, p = 35 bari).

c. Selectivitatea catalizatorului pentru reacţia de formare a hexilenglicolului:

$$S_1 = \frac{R_1}{C} = \frac{\text{moli DAA transformaţi în HG}}{\text{moli DAA transformaţi}} \times 100$$

d. Randamentul de formare a izopropanolului

$$R_2 = \frac{\text{(moli A+ moli DAA) transformaţi în i–PrOH}}{\text{(moli A+ moli DAA) materie primă}} \times 100$$

e. Randamentul de formare a metilizobutilcetonei:

$$R_3 = \frac{\text{(moli DAA+ moli OM) transformaţi în MIBC}}{\text{(moliDAA+ moli OM) materie primă}} \times 100$$

f. Randamentul de formare a metilizobutilcarbinolului:

$$R_4 = \frac{\text{(moli DAA+ moli OM) transformaţi în MIBK}}{\text{(moliDAA+ moli OM) materie primă}} \times 100$$

Rezultate şi discuţii

S-a studiat influenţa presiunii, temperaturii, raportului molar hidrogen/diacetonalcool şi a vitezei volumare asupra reacţiei principale de hidrogenare a diacetonalcoolului la hexilenglicol precum şi asupra reacţiilor secundare.

Influenţa presiunii s-a studiat în domeniul 10-35 bari (fig.3). Creşterea presiunii are o influenţă importantă asupra randamentului de formare a hexilenglicolului R_1 şi implicit asupra selectivităţii S_1 procesului care creşte de la 45 la 88 % în intervalul 10-35 bari. Se constată, paralel, o scădere importantă de circa 5 ori a randamentului de formare a izopropanolului (R_2).

Influenţa temperaturii s-a studiat în domeniul 80-120°C (fig.4). Se observă o creştere continuă a conversiei diacetonalcoolului C de la 76 la 97 % pe tot domeniul de variaţie a temperaturii de la 85 la 120°C. Randamentul R_1 şi selectivitatea S_1 de formare a hexilenglicolului prezintă un maxim la 100-110°C de 90 %, respectiv, 97 % în timp ce în acest domeniu de temperatură, randamentele în produsele secundare, izopropanol R_2 şi metilizobutilcarbinol R_4 prezintă un minim. Creşterea temperaturii peste 110°C determină o creştere importantă a ponderii reacţiilor secundare în special a formării izopropanolului datorită deplasării echilibrului reacţiei(2)-secundare spre formarea de acetonă care se hidrogenează la izopropanol.

Influenţa raportului molar hidrogen/diacetonalcool s-a studiat în domeniul 14-56/1 (fig.5). Creşterea raportului molar hidrogen/diacetonalcool de la 14 la 56 determină o creştere lentă a conversiei de la 89 % la 95 %, fapt ce atestă diminuarea efectului de frînare a vitezei de reacţie de către difuzia gaz/lichid. Randamentul R_1 de formare a hexilenglicolului scade de la 91 la 84 %, iar selectivitatea S_1 de la 99 la 89 %. Scăderea randamentului R_1 de formare a hexilenglicolului se poate explica astfel: prin creşterea raportului molar hidrogen/diacetonalcool are loc îmbunătăţirea transferului de masă gaz/lichid fapt ce determină creşterea generală a vitezelor de reacţie. Scăderea randamentului R_1 de formare a hexilenglicolului atestă că viteza unor reacţii secundare (2, respectiv 4, fig.5) creşte într-o măsură mai mare decît viteza

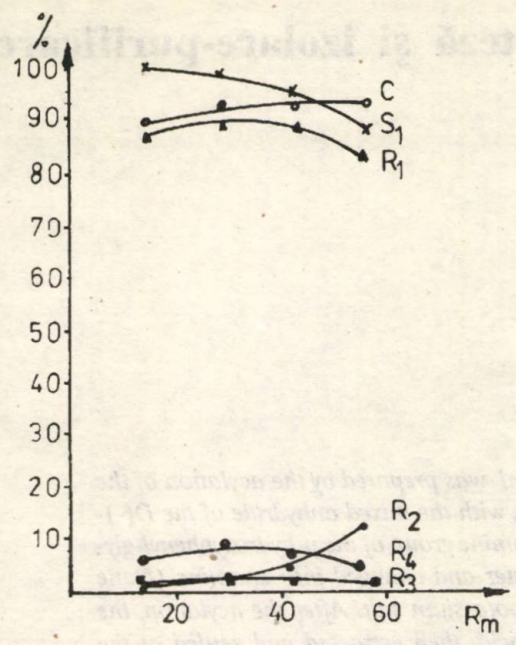


Fig.5. Variaţia conversiei (c), randamentului (R) şi selectivităţii (S) în funcţie de raportul molar H_2/DAA (t = 110°C,V_v = 0,16 h^{-1},p = 35 bari).

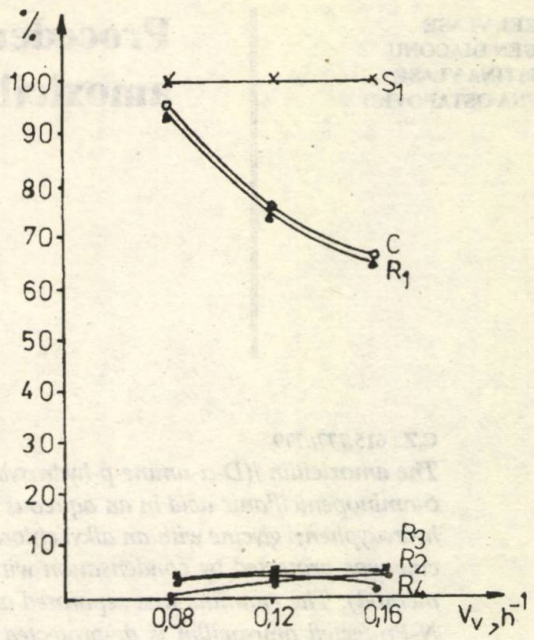


Fig.6. Variaţia conversiei (c), randamentului (R) şi selectivităţii (S) în funcţie de viteza volumară (t = 85°C,R_m = 28.p = 35 bari).

reacţiei principale.

Influenţa vitezei volumare asupra performanţelor catalizatorului s-a studiat în domeniul 0,08-0,16 h^{-1} (fig. 6). Se constată că la temperaturi sub 85°C selectivitatea procesului S_1 este practic 100 % fapt ce atestă că echilibrul reacţiei 2 (fig.6) este complet deplasat spre stînga. În aceste condiţii conversia C şi randamentul R_1 de formare a hexilenglicolului au valori practic egale. Creşterea vitezei volumare determină o scădere aproape liniară a conversiei ceea ce semnifică absenţa practic a fenomenelor difuzionale pe domeniul de lucru luat în discuţie. Valorile randamentelor reacţiilor secundare se situează la valori de 1-5 %, compuşii respectivi rezultînd practic numai din componentele secundare din materia primă.

Concluzii

Din studiul influenţei diferiţilor parametri asupra reacţiei de hidrogenare a diacetonalcoolului la hexilenglicol pe catalizator tip 55 % Ni/kieselgur a rezultat că cele mai bune performanţe se obţin în următoarele condiţii: temperatură 110°C, presiune 35 bari, raport molar hidrogen/diacetonalcool 14-28/1, viteză volumară 0,12 h^{-1}.

În aceste condiţii conversia diacetonalcoolului şi selectivitatea în hexilenglicol au fost peste 90 %.

Bibliografie

1. CODIGNOLA,F., Brevet R.F.G., nr.2 925 976, 1980.
2. FARBEROV,I.M., Uchenye Zapiski Yaroslav Technol.Inst., 2, 1957, p.5 (C.A. 53, 1959, 18.042 c).
3. ARUNDALE,E. şi MIRESKA,L.A., Brevet S.U.A., nr.2 367 324, 1945, (C.A. 53, 1945, 2765 p).
4. TISCENKO,I.G., Vestji.Acad.Nauk S.S.S.R., Ser.Khim.Nauk., 1, 1979, p.89, (C.A. 90, 1979, 151893 c).
5. SYNDER,H.C., J.Org.Chem., 32, nr.9, 1967, p.2 904.
6. SMITH,W.C., Brevet Canada, nr.453 324,1948, (C.A. 43,1949,5794 a).
7. XXX Societe industrielle des derives de l'acetylene, Brevet Anglia, nr.758 788, 1956, (C.A. 51,1957,10566 g).
8. FEWLASS,M.W. şi WILSON,T.N.B., Brevet Anglia, nr.1 182 797, 1970.
9. HARADA TADAO, IZUMI YOSHIBARU şi KOMATSU SHINICHIRO, Brevet R.F.G., nr.2 917 752, 1980.
10. BROECKER,F.J., BAUR,K.G., PLATZ,R. şi STABENOV,J., Brevet R.F.G., nr.2 842 942, 1980.

Intrat în redacţie: 29. III. 1990.

AUREL VLASE
EUGEN DIACONU
CRISTINA VLASE
ELENA OSTAPOVICI

Procedeu de sinteză şi izolare-purificare a amoxicilinei

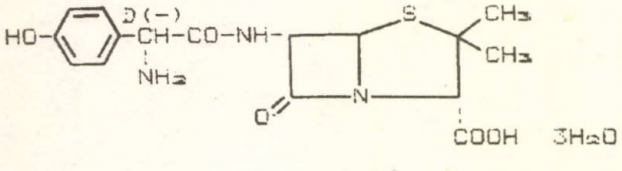
C.Z.: 615.777/.779

The amoxicillin /(D-α-amine-p-hydroxybenzyl)-penicillin/ was prepared by the acylation of the 6-aminopenicillanic acid in an aqueous organic solvent, with the mixed anhydride of the D(-)-hydroxyphenyl glycine with an alkyl chloroformate. The amine group of the p-hydroxyphenyl-glycine was protected by condensation with a beta-ketoester and changed into enamine (Dane method). The enamine was separated as a sodium or potassium salt. After the acylation, the N-Protected amoxicillin is de-protected by a mineral acid, then extracted and settled at the isoelectrical point. The crystallization of the intermediary enamine as a sodium salt and the deprotection contain original elements. The process makes possible the obtaining of a product adequate both to the world level pharmacopoeia and to the technological parameters for its commercial application.

Амоксициллин /(D - α - амино - п - оксибензил)- пенициллин/ был получен ацилированием 6 - аминопенициллановой кислоты в водном органическом растворителе при помощи смешанного ангидрида D(-) - п - оксифенилглицина с алкилхлороформиатом. Группа амино п - оксифенилглицина была защищена путм конденсации с бета - кетоэфиром и превращалаць в енамин/ метод/ Дэина/. Енамин выделялся в виде натриевой или калийной соли После ацилирования N - защищнный амоксициллин подвергают снятию защиты при помощи минеральной кислоты извлекают и осаждают при изоэлекрической точке Кристаллизация промежуточного енамина в виде натриевой соли и снятие защиты включают оригинальные элементы Метод обеспечивает получение продукта, который по качеству соответствует интернационально действительным фармакопеям причм технологические параметры применимы в промышленном масштабе

I. Prepararea sării Dane sodiu - metil

Amoxicilina este o penicilină semisintetică(I) care se absoarbe eficient după administrare orală, are spectru antibacterian larg şi proprietăţi farmacocinetice favorabile.

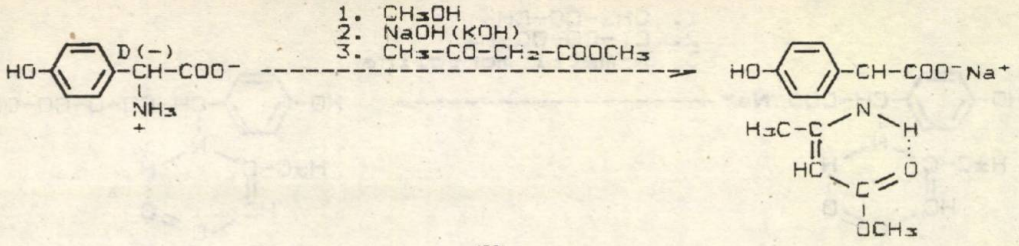


amoxicilina trihidrat
(I)

Ing. AUREL VLASE, ing. EUGEN DIACONU, CRISTINA VLASE şi ing.ELENA OSTAPOVICI, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice-Bucureşti, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice - Iaşi.

Se obţine prin acilarea acidului 6-aminopenicilanic (6AP) cu o formă reacţionabilă a D(-)-*p*-hidroxifenilglicinei N-protejată. Ca forme reacţionabile se utilizează clorura clorhidrat sau anhidrida mixtă preparate prin tratarea D(-)-*p*-hidroxifenilglicinei N-protejată, cu cloroformiaţi. Ambele forme reacţionabile pot acila acidul 6AP în mediu apos sau anhidru, iar parametrii calitativi şi cantitativi ai produsului finit sînt determinaţi de tipul agentului de acilare, de condiţiile de acilare şi de izolare-purificare. Unul dintre procedeele cele mai folosite de obţinere a amoxicilinei constă în transformarea D(-)-*p*-hidroxifenilglicinei în sare Dane în care gruparea α - amino este protejată prin transformare în enamină, iar gruparea carboxil, într-o sare de sodiu sau potasiu din care se obţine o anhidridă reactivă prin tratare cu cloroformiaţi (II) [1, 2].

Lucrarea prezintă un procedeu original de obţinere a sării Dane şi de utilizare a acesteia în sinteza amoxicilinei.



D-(-)-p-hidroxifenilglicina (II) Sare Dane sodiu-metil

1. Partea experimentală

Reacţia de condensare a D(-)-*p*-hidroxifenilglicinei cu acetoacetat de metil sau etil decurge aproape cantitativ şi se efectuează în metanol, în prezenţă de hidroxid de sodiu sau potasiu. Natura cationului (sodiu sau potasiu) nu induce diferenţe de reactivitate în faza de obţinere a anhidridei mixte, dar influenţează mult solubilitatea în metanol a sării Dane şi, prin aceasta, randamentul de izolare. Sarea Dane potasiu-metil, potasiu-etil avînd o solubilitate mică în metanol (tabelul 1) se izolează prin cristalizare şi filtrare, fără prelucrări suplimentare. Randamentele sînt mari, iar metanolul poate fi uşor recuperat şi reutilizat în proces.

Tabelul 1

SOLUBILITATEA SĂRII DANE ÎN METANOL ŞI RANDAMENTELE DE CRISTALIZARE

Nr. crt.	Sarea Dane	Solubilitate în metanol, g/100ml	Randament de cristalizare, %		
			direct din metanol	cu toluen	din acetonă metanol
1	K - metil	2,55	87	-	-
2	K - etil	2,6	85	-	-
3	Na - metil	8,75	28	>90	>90
4	Na - etil	5,14	40	>90	>90

Sarea Dane sodiu-metil, sodiu-etil are o solubilitate în metanol de circa 4 ori mai mare decît sarea corespunzătoare de potasiu şi nu se poate izola cu randamente acceptabile prin cristalizare directă, fiind necesară eliminarea parţială a solventului, ceea ce se realizează, de obicei, prin distilarea azeotropă cu toluen. Randamentele (tabelul 1) sînt mai mari decît cele obţinute prin cristalizarea directă a sării Dane de potasiu, dar vehicularea unor volume mari de solvenţi, cît şi gradul redus de recuperare a acestora reduc importanţa industrială a pocedeului. Produsul, astfel izolat, este solvatat cu toluen, ceea ce complică operaţiile de filtrare-spălare.

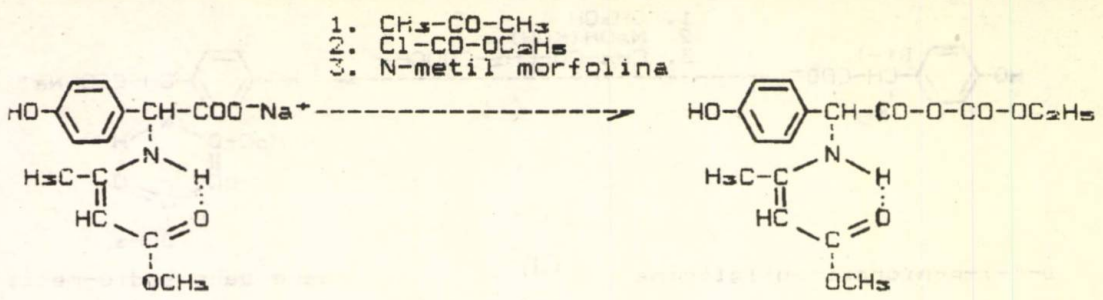
Cercetările efectuate au permis obţinerea unui procedeu de preparare a sării Dane sodiu-metil în condiţii avantajoase, aplicabile industrial, prin utilizarea unui amestec metanol-acetonă ca solvent de cristalizare [3]. Randamentele de preparare depăşesc 90%, iar metanolul se recuperează simplu prin distilare şi se recirculă în proces. Sarea Dane obţinută astfel se utilizează ca atare la prepararea amoxicilinei, după transformare în anhidridă mixtă cu cloroformiaţi, în prezenţă de N-metilmorfolină, în cantităţi catalitice.

2. Modul de lucru

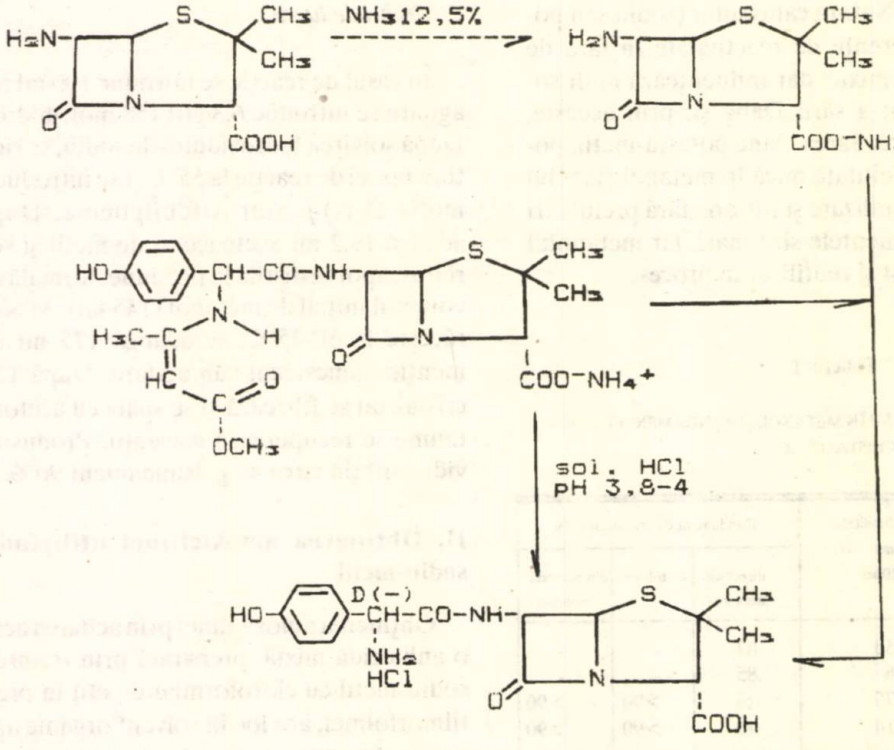
În vasul de reacţie se introduc 190 ml metanol şi sub agitare se introduc 6,3 g(0,158 moli)hidroxid de sodiu. După solvirea hidroxidului de sodiu, se ridică temperatura masei de reacţie la 55°C şi se introduc 26,5 g (0,158 moli) D-(-)-*p*-hidroxifenilglicină. După 5 min se adaugă 19,2 ml acetoacetat de metil şi se agită 1 h la reflux, apoi se distilă la presiune normală circa 75% din volumul iniţial de metanol (145 ml). Masa de reacţie se răceşte la 30-35°C, se adaugă 175 ml acetonă şi se menţine amestecul sub agitare. După 1,5 h produsul cristalizat se filtrează şi se spală cu acetonă. Din apele mume se recuperează solvenţii. Produsul se usucă la vid; se obţin circa 42 g. Randament 90%.

II. Obţinerea amoxicilinei utilizînd sare Dane sodiu-metil

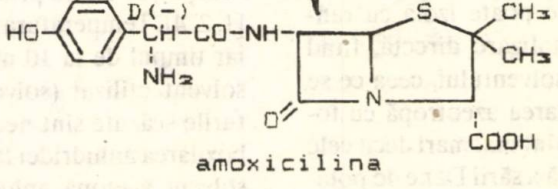
Obţinerea amoxicilinei prin acilarea acidului 6AP cu o anhidridă mixtă, preparată prin tratarea sării Dane sodiu-metil cu cloroformiat de etil în prezenţa N-metilmorfolinei, are loc în solvent organic apos. În succesiunea de reacţii ce descriu obţinerea amoxicilinei (III) un loc important îl ocupă realizarea anhidridei mixte. Literatura descrie diverse moduri de conducere a reacţiei, ce diferă prin temperatură şi mediu de reacţie [1, 2, 4]. Temperatura variază în intervalul -10 ÷ -50°C, iar timpul de la 10 min la 2 h, în funcţie de tipul de solvent utilizat (solvent organic anhidru). Temperaturile scăzute sînt necesare pentru a împiedica decarboxilarea anhidridei la ester (IV). Dacă se utilizează ca solvent acetonă anhidră, reacţia de transformare în anhidridă se desfăşoară la -10 ÷ -15°C în 5-10 min, iar anhidrida astfel obţinută, cu randament practic cantitativ, se utilizează la acilarea acidului 6AP solvit ca sare de amoniu în acetonă apoasă la -5 ÷ -15°C. După reacţia de acilare, amoxicilina N-protejată ca enamină se transformă în amoxicilina deprotejarea realizîndu-se prin acidularea mediului de reacţie. Cercetările efectuate au evidenţiat dependenţa strictă a calităţii amoxicilinei de condiţiile în care are loc deprotejarea, ţinînd seamă că antibioticul are o anumită instabilitate la *p* H acid. În lucrare, se prezintă un procedeu de



anhidrida mixta

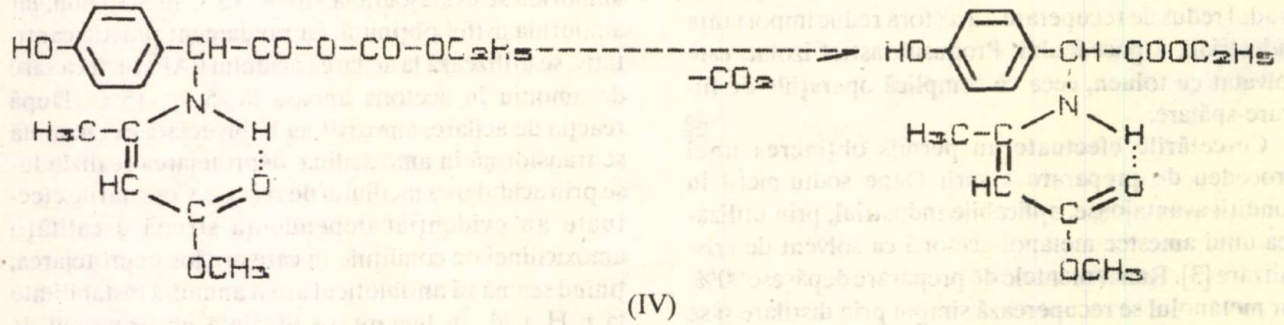


amoxicilina clorhidrat



amoxicilina

(III)



(IV)

obţinere a amoxicilinei prin acilarea acidului 6AP cu anhidrida mixtă a sării Dane prezentată anterior. Deprotejarea grupării aminice are loc în condiţii controlate, prin care se evită degradarea acidă şi se obţine un produs corespunzător exigenţelor calitative ale farmacopeelor intenaţionale (tabelul 2).

Tabelul 2

DATE PRIVIND INFLUENŢA pH ASUPRA PURITĂŢII ŞI RANDAMENTULUI

Condiţii de calitate impuse de farmacopeele de uzanţă internaţională		Rezultatele analizelor pe două mostre de laborator deprotejare la:	
		pH=3,8	pH=2
Putere rotatorie specifică	+290 ÷ +310	305	295
Conţinut în apă, %	11,5–14	13	13
Substanţe absorbante de I_2	max.5% calc. la subst. anhidră	3,5	2,2
Conţinut în amoxicilină	min.92% calc. la subst. anhidră	98	96
Randament		67	63

1. Partea experimentală

a. Prepararea anhidridei mixte

În vasul de obţinere a anhidridei se introduc 75 ml acetonă, se porneşte agitarea şi se coboară temperatura la -15°C cu azot lichid. Se introduce sarea Dane sodiu-metil, răcind apoi pînă la -20 ÷ -25°C şi se adaugă 0,075 ml N-metilmorfolină. Se agită 2-3 min la această temperatură după care se adaugă dintr-o dată 4,35 ml cloroformiat de etil. Reacţia este exotermă, temperatura crescînd pînă la -6°C. Se răceşte cu azot lichid la -20 ÷ -25°C, menţinînd sub agitare încă 10 min. Soluţia acetonică de anhidridă mixtă astfel preparată este folosită imediat la obţinerea antibioticului.

b. Prepararea amoxicilinei

Se introduc în vasul de reacţie 13,5 ml apă desalinată, 20 ml acetonă şi 8,6 g acid 6AP. Se coboară temperatura la 6-8°C şi se adaugă în 30 min circa 6,5 ml soluţie amoniac 12,5% pînă la *p*H = 7,5, menţinîndu-se temperatura sub 10°C. Se răceşte apoi pînă la -15°C şi se adaugă într-o porţiune, sub agitare eficientă, anhidrida mixtă. Se corectează temperatura la -10°C şi se agită o oră la această temperatură apoi încă o oră, pentru perfectarea reacţiei. În vasul de acilare se adaugă 75 ml apă desalinată răcită la 5°C. Se răceşte în continuare pînă la -5°C cînd se începe adăugarea soluţiei de acid clorhidric concentrat pînă la *p*H=3,8, în circa 20 min, în vederea deprotejării. Se agită încă 20 min la 0 ÷ -5°C, apoi se continuă adăugarea soluţiei de acid clorhidric pînă la *p*H= 2. După deprotejare se extrage acetona cu 125 ml clorură de metilen. Faza apoasă ce conţine amoxicilina clorhidrat se tratează cu 3 g cărbune, se filtrează şi se corectează pH-ul cu soluţie de amoniac 12,5% pînă la *p*H=4,8 - 5,1 cînd amoxicilina începe să cristalizeze. Se perfectează procesul de cristalizare timp de 5 h la 5°C. Se filtrează, se spală cu acetonă: apă 1:1 şi apoi cu acetonă. Se usucă la vid la 40°C pînă la umiditate 12-14%. Se obţin 11,8 g amoxicilină trihidrat cu un conţinut de 95% (10,62 g amoxicilină 100%). Randament 67%.

III. Concluzii

S-a realizat un procedeu original de obţinere a sării Dane sodiu-metil, intermediar valoros în sinteza amoxicilinei, prin N-protejarea D-(-)-*p*-hidroxifenilglicinei cu acetoacetat de metil, în prezenţă de hidroxid de sodiu în metanol, eliminarea unei părţi din solvent prin distilare şi cristalizarea produsului prin adăugare de acetonă. Procedeul duce la randamente ridicate şi la posibilitatea recuperării simple a solvenţilor. Amoxicilina trihidrat a fost preparată prin acilarea acidului 6AP sare de amoniu cu anhidrida mixtă a sării Dane sodiu-metil în acetonă-apă la temperaturi de -10 ÷ -15°C. Condiţiile pentru deprotejarea grupării aminice asigură reproductibilitatea indicatorilor calitativi la nivelul farmacopeelor de circulaţie internaţională.

Bibliografie

1. FALCIANI, M. şi BROGGI, R., Brevet Franţa, nr.2470771, 1981.
2. REINER, R., "Antibiotics: an introduction", Sttutgart, 1982.
3. VLASE, A., DIACONU OSTAPOVICI, E. şi PARASCHIV, N., Brevet RO, nr.97921, 1987.
4. COLL, A. L. P., MESEGUER, J.D., BIANCHINI, A.E. şi PITARCH, E.S., Brevet Franţa, nr.2476090, 1981.

Intrat în redacţie: 22. II. 1990.

LUMINIŢA VLĂDESCU
LENUŢA ZGLIMBEA

Folosirea sitelor moleculare în procesul de recuperare a catalazei din reziduuri de micelii

C.Z.:661.183.6:66.097.3

The paper presents the results obtained by the introduction of a stage of gel-filtration through the materials used as molecular sieves into the process of recovery of a catalase rich protein fraction from micelles obtained from G Penicillin manufacturing. The proteic fraction obtained by the ion exchange-molecular sieves coupled process is demineralized and free of organic, ionic and neutral compounds, with a molecular mass lower than that of the catalase.

В работе представлены результаты, полученные вследствие введения фазы гель фильтро вания с использиванием материалов, обладающих свойствами молекулярных сит, в рамках метода рекуперации богатой каталазой протеиновой фракции из остатков мицелиев, образующихся при прозводстве пенициллинаГ. Протеиновая, фракция полученная в результате совмешения методов ионного обмена молекулярных сит, демин ерализована и лишенаь ионных и нейтральных органических соединений с моле кулярными весами ниже молекулярной массы каталазы.

Pentru a realiza o purificare mai avansată a fracţiunii proteice bogată în catalază, recuperată din reziduuri de micelii, se propune completarea procedeelor descrise anterior [1–4] cu introducerea unei etape în care se folosesc materiale cu proprietăţi de site moleculare.

Gelurile permeabile de tip Sephadex fac parte din categoria sitelor moleculare, materiale care permit interzicerea în golurile din interiorul structurii lor a moleculelor cu anumite dimensiuni, în timp ce moleculele mai mari sînt excluse rămînînd în soluţia din exteriorul fazei solide.

Dintre sitele moleculare s-a ales produsul Sephadex G-150, deoarece dimensiunile golurilor din structura sa macromoleculară permit pătrunderea compuşilor cu mase molare cuprinse între 5 000 şi 150 000, dar asigură menţinerea în continuare a catalazei în soluţie, datorită masei sale molare în jur 220 000.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute în urma introducerii unei etape de gel-filtrare prin materiale cu proprietăţi de site moleculare în cadrul procedeului de recuperare [4] a unei fracţiuni proteice bogată în catalază, din reziduuri de micelii de la fabricarea penicilinei G.

Conf. dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie
Biochimist LENUŢA ZGLIMBEA, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică - Bucureşti.

Partea experimentală

S-au folosit răşini schimbătoare de ioni macroporoase Vionit CC-21 (H^+) şi Vionit AS-14 (HO^-) purificate şi activate în modul descris anterior [3,4].

S-a lucrat cu sita moleculară Sephadex G-150 superfin umflată în apă.

Soluţiile care conţineau catalază, atît cele brute, cît şi cele obţinute în diferite etape ale procesului de purificare, au fost caracterizate prin măsurarea activităţii enzimatice (A.E.) [5] şi a conţinutului de proteină (C.P.) [6].

S-a lucrat cu trei coloane de sticlă prevăzute cu robinet cu stif la partea inferioară. Prima coloană a conţinut anionitul Vionit AS-14(HO^-), a 2-a cationitul Vionit CC-21(H^+), iar a 3-a sita moleculară Sephadex G-150 superfin.

Pentru a asigura curgerea lichidului prin stratul foarte fin de fază staţionară coloana cu Sephadex G-150 a fost legată la o instalaţie de vid.

Rezultate şi discuţii

S-au supus purificării 30 cm^3 de soluţie brută recuperată din reziduuri de micelii de la fabricarea penicilinei G, după ce a fost centrifugată şi separată prin decantare de reziduul solid [1,2].

Etapele procedeului de purificare şi rezultatele

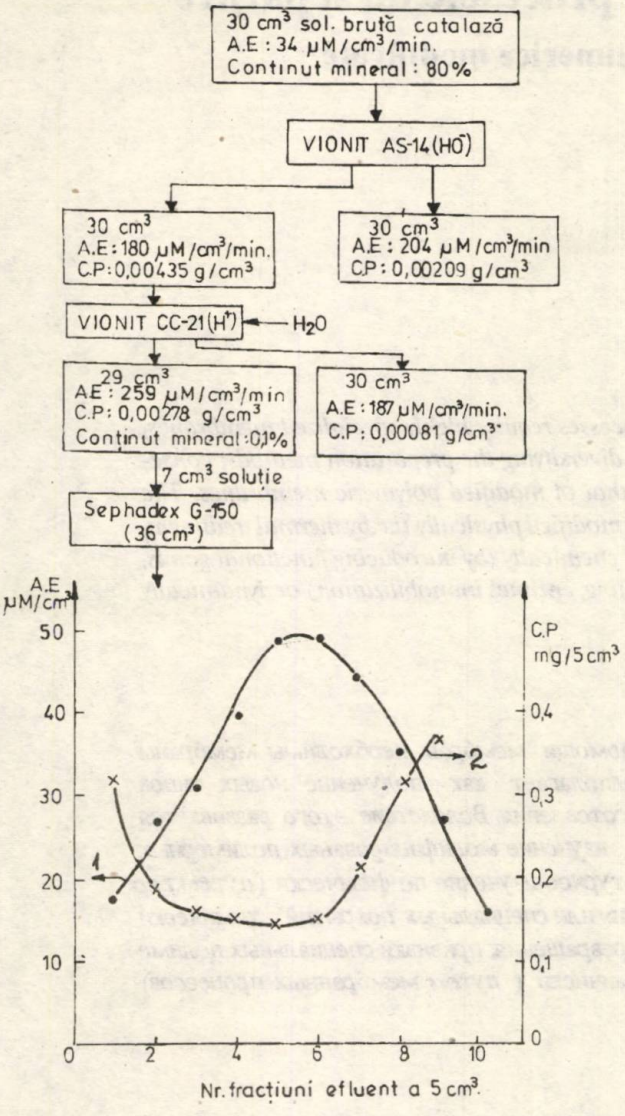


Fig.1. Reprezentarea schematică a etapelor de lucru şi a rezultatelor parţiale:

1 - variaţia activităţii enzimatice; 2 - variaţia conţinutului de proteină.

obţinute în fiecare etapă sînt prezentate schematic în figura 1.

Din volumul de soluţie purificată prin schimb ionic s-au măsurat 7 cm^3 care au fost trecuţi printr-o coloană care conţinea 37 cm^3 de gel Sephadex G-150 superfin. Efluentul a fost colectat în fracţiuni de cîte 5 cm^3 notate 1,2,3...10 în figura 1.

După cum se vede din figura 1, fracţiunile 5,6,7 au prezentat activitatea enzimatică cea mai crescută, care corespunde conţinutului proteic cel mai scăzut.

Din totalul de 5,11 mg proteine conţinute în cei 7 cm^3 de soluţie influent 2,073 mg proteine au fost reţinute în interiorul fazei staţionare. Restul de 2,038 mg au fost regăsite în soluţia efluent şi reprezintă catalaza şi alte proteine cu masa moleculară mai mare de 150 000.

Concluzii

Prin introducerea unei etape de gel-filtrare prin materiale cu proprietăţi de site moleculare, în cadrul procedeului de obţinere a unei fracţiuni proteice bogate în catalază din reziduuri de micelii de la fabricarea penicilinei G, se realizează o purificare mai avansată a acesteia.

Fracţiunea proteică bogată în catalază, astfel obţinută, este demineralizată şi lipsită de compuşi organici ionici şi neutri cu mase molare inferioare masei catalazei.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, T., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESCU, L., CIUCU, A. şi IONESCU, S., Brevet RO, nr.92899, 1987.
2. CONSTANTINESCU, T., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESCU, L., CIUCU, A. şi IONESCU, S., Rev.Chim.(Bucureşti), 42, nr.1-3, 1991, p. 38.
3. VLĂDESCU, L şi CĂPITĂNESCU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), 42, nr. 6-7, 1991, p.332.
4. VLĂDESCU, L. şi GHEORGHE, A., Rev.Chim. (Bucureşti), 42, nr.4-5, 1991, p. 229.
5. MITRICĂ-KONDI, N., "Laboratorul clinic. Biochimie". Ed.Medicală, Bucureşti, 1981, p.284.
6. MITRICĂ-KONDI, N., "Laboratorul clinic. Biochimie". Ed.Medicală, Bucureşti, 1981, p.178.

Intrat în redacţie: 17 iii 1990.

MARIANA NECHIFOR
GEORGETA POPESCU
GHEORGHE NECHIFOR

Membrane în procesele de separare

V. Membrane polimerice modificate

C.Z.:661.183.2

The development of the membrane separation processes require highly specialized membranes, thus implying both getting now polymer types and diversifying the preparation methods; consequently a new research direction was developed, that of modified polymeric membranes. The paper presents a literature study on the membranes modified physically (i.e.by thermal treatment, with solvents, by immediation or special coatings), chemically (by introducing functional goups, converting functional groups, special polymers grafting, enzimes immobilization) or dynamically (by the membrane process).

Для развития процессов разделения при помощи мембран необходимы мембраны высокой степени специфичности, что предполагает как получение новых типов полимеров, так и разнообразие методов изготовления. Вследствие этого развивается новое направление исследования, а именно изучение модифицированых полимерных мембран. В работе представлено литературное изучение по физически (путём термообработки, действия растворителей, облучения или специальных покрытий), химически (путём введения функциональных групп, их превращения, прививки специальных полимеров, иммобилизация ферментов) или динамичиски (путём мембранных процессов) модифицированных мембран.

Impactul proceselor de separare, implicînd membrane, asupra întregii producţii materiale s-a resimţit sub forma unui salt tehnologic în majoritatea economiilor statelor dezvoltate şi, în primul rînd, în S.U.A., Japonia, Franţa, Olanda, Danemarca, Anglia, Suedia [1–3]. Tehnologiile cu membrană prezintă avantaje tehnico-economice greu de realizat prin alte mijloace, şi anume : consum mic de energie, investiţii reduse, fiabilitate, automatizare completă, reducerea consumului de materii prime şi materiale, calitate superioară a produselor, evitarea poluării [4]. Aria de aplicare a acestor tehnologii este deosebit de largă, plecînd de la desalinizarea apei, recuperarea proteinelor, sterilizarea apei, a aerului, a sucurilor şi a vinurilor, recuperarea substanţelor utile din efluenţi şi depoluarea apelor, ajungînd pînă la realizarea rinichiului, pancreasului şi plămînului artificial [5]. În prezent, o pătrime din producţia de apă desalinizată (circa 10^7 m^3/zi) se realizează prin procese de membrană, obţinerea clorului, hidrogenului şi hidroxidului de sodiu prin electroliză cu catod de mercur a clorurii de sodiu este înlocuită cu electroliza cu membrane schimbătoare de ioni, iar aparatele de hemodializă cu membrane din diacetat de celuloză (rinichiul artificial) sînt indispensabile oricărei clinici [6].

Desigur, orientările aplicaţiilor proceselor de membrană depind şi de zona geografică: astfel, S.U.A. şi ţările vest europene tind spre desalinizarea apei de mare, iar Japonia spre concentrarea apei saline [7]. Indiferent de aceste direcţii aplicative, procesele de membrană se dezvoltă exploziv, în vederea obţinerii economice a unei multitudini de produse [8].

Dezvoltarea proceselor de membrană a fost marcată de cîteva etape semnificative:

- desalinizarea apei prin membrane omogene [9];
- obţinerea membranelor asimetrice (cu retenţie ridicată şi flux crescut) [10];
- fabricarea membranelor tip fibră lumen (cu o mare suprafaţă pe unitatea de volum) [11];

Nota a IV-a în Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr.9, 1990, p.703

Ing. MARIANA NECHIFOR, dr.chim.GEORGETA POPESCU, ing. GHEORGHE NECHIFOR, ICECHIM - Bucureşti

- sinteza polimerilor speciali pentru membrane (poliamide aromatice, polisulfone şi polietersulfone, polimer cu fluor sau siliciu) [12 a,b];

- realizarea de noi procese de membrană (piezodializă, distilarea prin membrane, hiperfiltrarea, pervaporaţia, pertracţia) [13];

- fabricarea membranelor modificate [14].

Din punct de vedere istoric, desalinizarea apei cu membrane omogene, realizată de Reid şi Breton [9] şi apoi cu membrane asimetrice, realizată de Loeb şi Sourirajan [10], a constituit realizarea tehnologică care a promovat procesele de membrană. Dacă membranele asimetrice au corespuns osmozei inverse pentru apa salină, ele nu au rezolvat toate problemele pe care le ridică transpunerea în practică a proceselor de membrană pentru alte scopuri (pervaporaţie, ultrafiltrare, electrodializă). După o scurtă perioadă de circa zece ani (1970-1980), realizarea unor membrane pe bază de polimeri noi a permis menţinerea ritmului de introducere în practica tehnologică a membranelor. Implicarea proceselor de membrană în purificarea reactivilor de uz electronic, a coloranţilor, în recuperarea apelor uzate din diferite industrii şi din agricultură, a proteinelor din lapte şi zer, în sterilizarea aerului şi apelor, a vinului şi a sucurilor, în separarea gazelor, în deshidratarea unor compuşi organici (alcooli, cetone, acizi) prin pervaporaţie, în realizarea bioreactoarelor cu membrane, ridică din ce în ce mai multe probleme în obţinerea membranelor cu proprietăţi mecanice şi fizico-chimice adecvate fiecărei aplicaţii. Rezolvarea noilor dificultăţi apărute în tehnologiile moderne cu membrană a fost posibilă prin modificarea membranelor polimerice.

I. Membrane polimerice modificate

Membranele polimerice modificate sînt membrane ale căror caracteristici fizico-mecanice şi chimice sînt corectate prin procedee fizice, chimice şi prin procese de membrană (modificate chimic).

1. Membrane polimerice modificate fizic

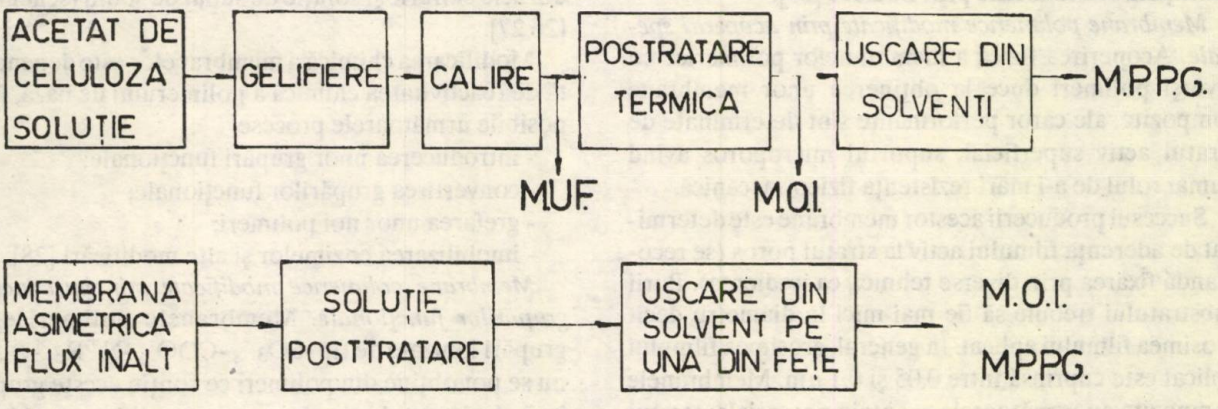
Post-tratarea membranelor a fost, încă de la începuturile obţinerii acestora, una dintre modalităţile eficiente de corectare a deficienţelor fizico-mecanice provenite din procesul de formare a membranelor. Modificarea fizică, denumită clasic post-tratarea, constă în tratamente termice, cu solvenţi, gaze şi vapori, în iradierea şi acoperirile cu alţi polimeri.

Membrane polimerice modificate prin tratamente termice. Modificarea microstructurii membranelor în vederea obţinerii unei distribuţii controlate a porilor se poate face prin încălzirea sau răcirea membranelor, precum şi prin aplicarea succesivă a acestor tratamente, conform unei diagrame termice riguros stabilite. Se cunosc modificările aduse membranei de tip Loeb-Sourirajan prin călire timp de o oră într-o baie de coagulare, la 0 – 5°C, obţinîndu-se membrane pentru ultrafiltrare (MUF), iar apoi prin menţiner a în apă la 50 – 70°C se modifică caracteristicile membranelor, acestea putînd fi utilizate în osmoză inversă (MOI), pervaporaţie şi permeaţia gazelor (MPPG) [15], (conform schemei 1).

La membranele neporoase din polimeri, care cristalizează, porozitatea poate fi obţinută fără utilizarea de medii de absorbţie active. Procedeul obişnuit include stadiile de recoacere preliminară, întindere pentru crearea sistemului de pori şi termofixarea structurii poroase [16].

Membrane polimerice modificate prin tratamente fizice cu diverse substanţe chimice. Utilizarea unei game variate de solvenţi poate conduce, prin post-tratare, la obţinerea unor membrane cu distribuţie uniformă şi determinată a porilor, acoperind domeniile microfiltrării, ultrafiltrării, osmozei inverse şi permeaţiei gazelor.

Un exemplu tipic pentru acest tip de modificare fizică îl constituie lucrările cercetătorilor Lui, Talbet, Sourirajan, Feuda şi Matssura, care, urmărind mecanismul de obţinere a membranelor pentru permeaţia gazelor şi vaporilor, au efectuat următoarea succesiune de operaţii: într-o primă etapă, se introduce în apă o membrană din diacetat de celuloză, cînd se obţine o dimensiune de pori corespunzătoare membranei udate, apoi se introduce într-un solvent pentru apă şi un nesolvent pentru materialul polimeric, obţinîndu-se o a doua dimensiune a porilor; în a treia etapă, membrana este introdusă într-un alt nesolvent pentru polimer şi



Schema 1

Tabelul 1

Exemplul	Tratamentul	Zile după tratament	(P/l)H_2	(P/l)CO_2	$\alpha(H_2:CH_4)$	$\alpha(CO_2:CH_4)$
PSF asimetrică	–	–	126	–	5	–
"	acoperire cu siloxan	1	57	24	69	30
"	20 min 0,2% HBr/N_2	9	50	–	89	–
"	15 min 100%HBr	1	42	14	79	34
"	5 min 10% HBr*	1	61	–	85	–
"	45 s 0,02% HBr/nC_5H_{12}	1	40	12	119	38

* Soluţie apoasă

solvent pentru primul nesolvent, rezultînd o a treia dimensiune a porilor, după care membrana se usucă, obţinîndu-se o dimensiune finală a porilor [17,18]. Solvenţii utilizaţi pot fi dintr-o gamă largă de substanţe organice, incluzînd alcoolii, cetonele, nitrilii, pentru numeroşi polimeri, cum sînt: benzoxazolii, polibenzotiazolii, poliimidele şi poliamidele, poliariletersulfonele, polifenilenoxizii [18,19].

Un alt exemplu de tratament al membranelor constă în utilizarea acizilor Brönsted şi Lewis în soluţie sau sub formă de gaze, reuşindu-se transformarea membranelor asimetrice din polisulfonă, polifenilenoxid şi polifenilenoxid bromurat în membrane pentru permeaţia gazelor cu coeficientul de separare (α) indicat în tabelul 1 [20,21].

Membrane polimerice modificate prin iradiere şi bombardare cu particule rezultate din reacţii nucleare. Pentru obţinerea unor membrane cu porozitate dorită şi uniformă, se pot utiliza membrane dense, continue, din polietilentereftalat, poliimide, policarbonat şi altele. Acestea sînt bombardate cu ioni ai elementelor ^{136}Xe, ^{84}Kr, ^{40}Ar sau cu produşi ai descompunerii radioactive. Membranele astfel tratate sînt introduse în medii acide sau bazice, în funcţie de polimer, pentru formarea efectivă a porilor în urmele lăsate prin bombardare [22]. Necesitatea obţinerii membranelor pentru permeaţia gazelor şi vaporilor a condus cercetările spre utilizarea unor tehnici combinate. Astfel, pe suprafaţa unei membrane obţinute conform tehnicii anterioare se depune un strat de polisiloxan, iar fixarea acestuia pe membrana iniţială se realizează prin iradiere [23].

Membrane polimerice modificate prin acoperiri speciale. Acoperirea fizică a membranelor polimerice cu diverşi polimeri duce la obţinerea unor membrane compozite, ale căror performanţe sînt determinate de stratul activ superficial, suportul microporos avînd numai rolul de a-i mări rezistenţa fizico-mecanică.

Succesul producerii acestor membrane este determinat de aderenţa filmului activ la stratul poros (se recomandă fixarea prin diverse tehnici, ca iradierea). Porii substratului trebuie să fie mai mici în diametru decît grosimea filmului aplicat. În general, grosimea filmului aplicat este cuprinsă între 0,05 şi 0,1 μm. Membranele compozite au următoarele avantaje potenţiale: stratul activ nu trebuie obţinut în forma membranelor asimetrice (Loeb-Sourirajan); grosimea filmului activ poate fi controlată riguros; substratul poros poate fi astfel ales încît să evite fenomenul de compactare [24].

2. Membrane polimerice modificate chimic

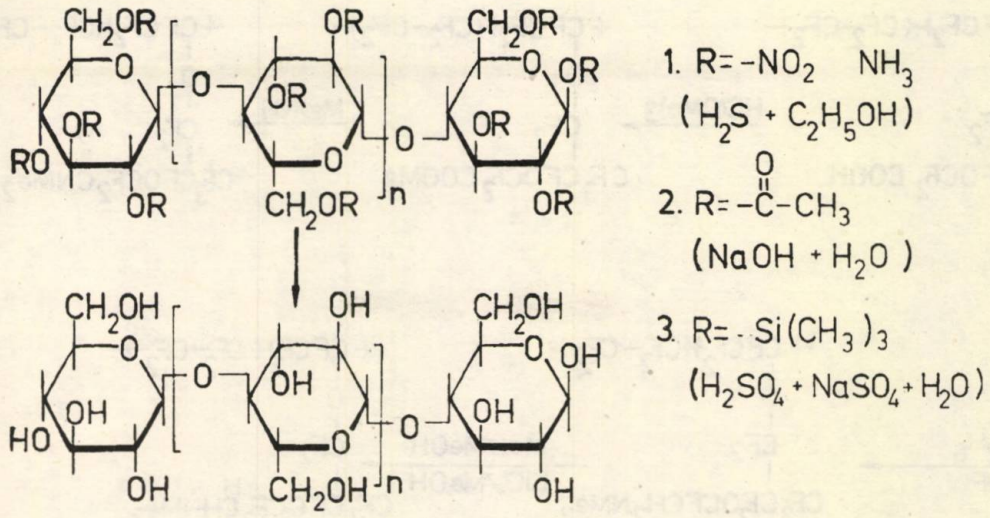
Tendinţa actuală prin care fiecărei aplicaţii îi este destinată o membrană cu caracteristici cît mai apropiate de cele specifice procesului respectiv nu poate fi susţinută numai de utilizarea unei game din ce în ce mai variate de polimeri sintetici şi de modificările fizice aduse membranelor obţinute pe baza acestora. Rezolvarea elegantă a problemelor ridicate de obţinerea membranelor specifice fiecărui proces constă în modificarea chimică a acestora. Modificarea polimerului anterior formării membranei crează dificultăţi în tehnica de obţinere a memebranelor, în timp ce modificarea chimică ulterioară trebuie să ia în considerare numai parametrii şi particularităţile reacţiilor care se desfăşoară în sisteme eterogene.

Primele date privind membranele modificate chimic se referă la transformarea membranelor din colodiu şi diacetat de celuloză în filme poroase, insolubile în solvenţi organici, prin hidroliza acestor derivaţi [25]. Astfel, o membrană din nitrat de celuloză, prin menţinere timp de două ore în soluţie de amoniac şi apoi în soluţie de alcool etilic saturat cu hidrogen sulfurat, se transformă într-o membrană cu porozitate similară, dar insolubilă în solvenţi organici polari. În mod asemănător pot fi hidrolizaţi acetatul de celuloză (cu hidroxid de sodiu) şi trimetilsilceluloza cu amestec complex format din acid sulfuric şi soluţie de sulfat de sodiu (schema 2) [26,27].

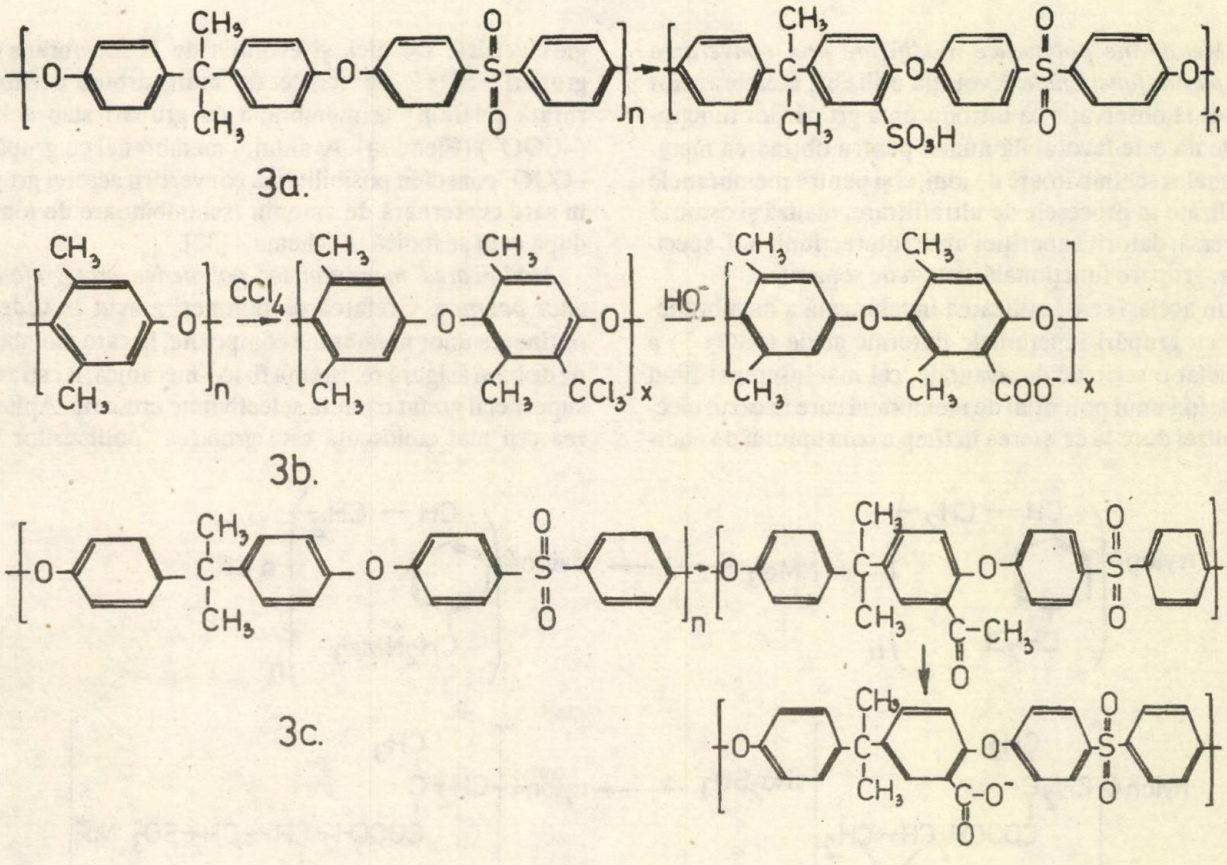
Modificarea chimică a membranelor este dependentă de reactivitatea chimică a polimerului de bază, fiind posibile următoarele procese:

- introducerea unor grupări funcţionale;
- convertirea grupărilor funcţionale;
- grefarea unor noi polimeri;
- imobilizarea enzimelor şi alte modificări [28].

Membrane polimerice modificate prin introducerea grupărilor funcţionale. Membranele polimerice, cu grupări ionizate de tip $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-N^+R_3$, $-O^-$, $-S^-$, nu se pot obţine din polimeri ce conţin aceste grupări, însă dezideratul se atinge prin modificarea chimică ulterioară formării membranei din polimerul de bază.



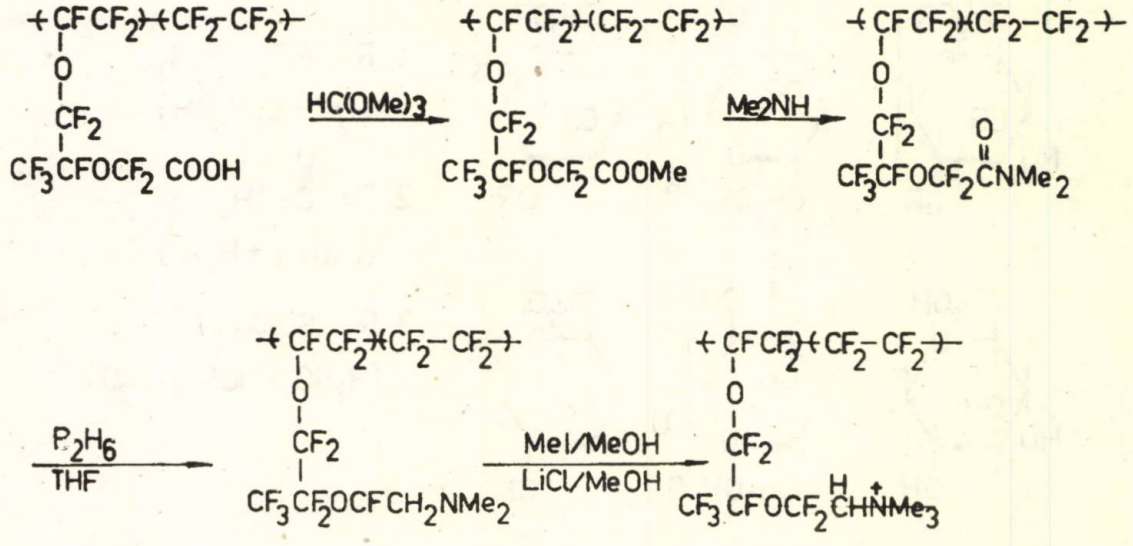
Schema 2



Schema 3

Se cunosc astfel procese chimice de sulfonare, acilare, clormetilare, nitrare, oxidare, reducere etc. prin care membranele polimerice se transformă în membrane cu grupări ionice. Un exemplu tipic de modificare este sulfonarea. Astfel, o membrană din polisulfonă care este în contact cu o soluţie de oleum, un timp determinat, îşi îmbunătăţeşte retenţia pentru polietilenglicoli datorită apariţiei grupărilor sulfonice pe suprafaţa membranei de polisulfonă (schema 3a) [29].

În mod asemănător au fost sulfonate membrane din polietilenă. Uneori, introducerea unor grupări funcţionale este indirectă; astfel, pe o membrană din polifenilenoxid se crează nucleul grupării viitoare (-CCl_3), care se transformă ulterior, prin reacţii uzuale, în funcţiunea dorită (COO^-) (schema 3b) [30] sau pe o membrană din polisulfonă se introduc grupări carboxilice, conform succesiunii: acetilare, reacţie haloformă, neutralizare (schema 3c) [31].

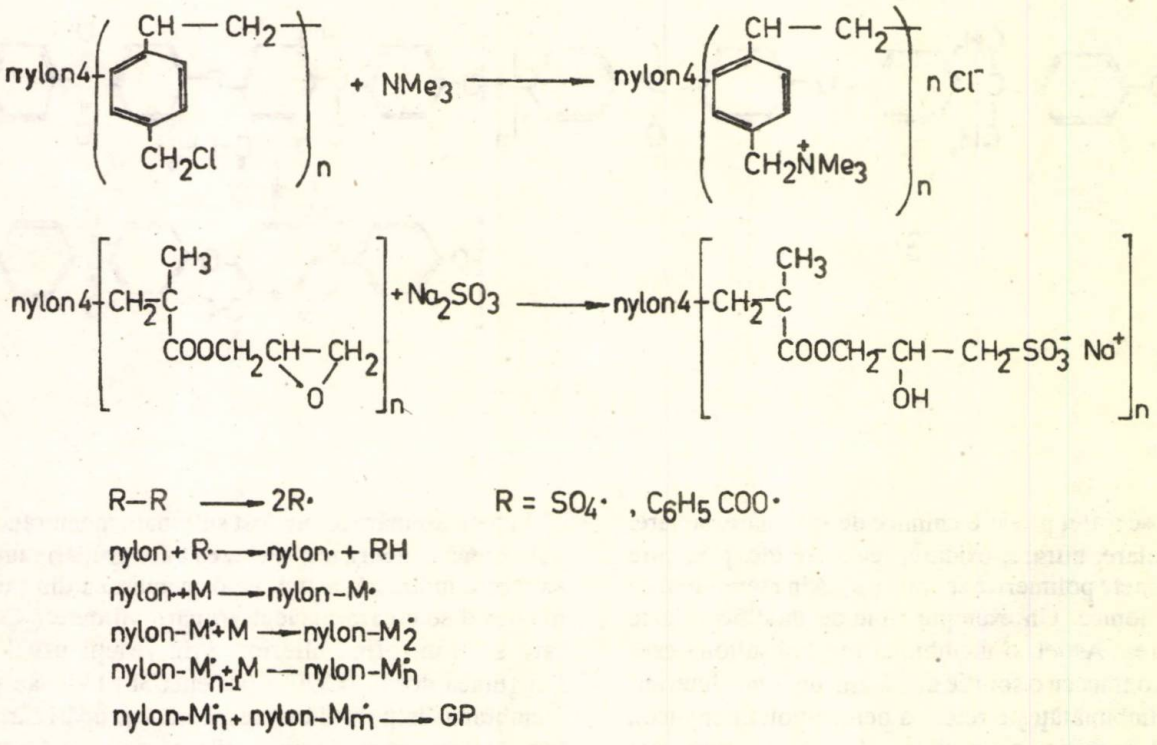


Schema 4

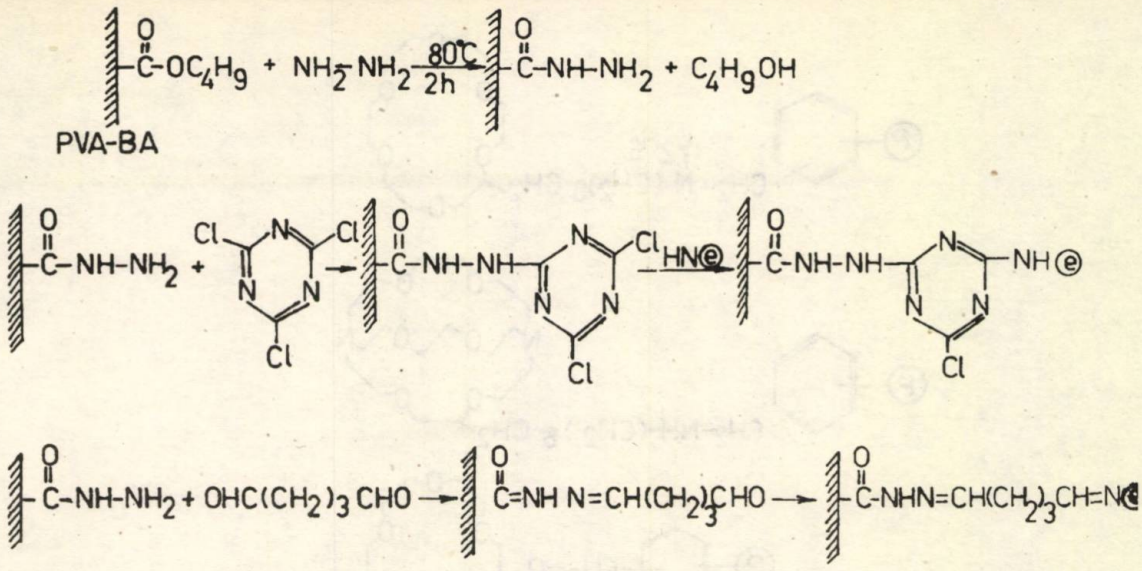
Membrane polimerice modificate prin convertirea grupărilor funcţionale. Evoluţia utilizării membranelor a dus la observaţia că introducerea grupărilor funcţionale nu este favorabilă numai pentru obţinerea membranelor schimbătoare de ioni, ci şi pentru membranele utilizate în procesele de ultrafiltrare, dializă şi osmoză inversă, datorită apariţiei unor interacţiunii noi, specifice, grupare funcţională-sistem de separat.

În acelaşi sens, utilizarea îndelungată a membranelor cu grupări funcţionale puternic acide ($-SO_3^-$) a reliefat o serie de dezavantaje, cel mai însemnat fiind apariţia unui potenţial de membrană care în cazul electrolizei duce la creşterea în timp a consumului de energie electrică. De aici, şi evoluţia de la membrana cu grupări $-SO_3^-$ pe schelet de hidrocarbură perfluorurată (Nafion) la membrana cu grupări slab acide ($-COO^-$) (Flemion). Avantajul membranei cu grupări $-COO^-$ constă în posibilitatea convertirii acestei grupe în sare cuaternară de amoniu (schimbătoare de ioni), după cum se indică în schema 4 [32].

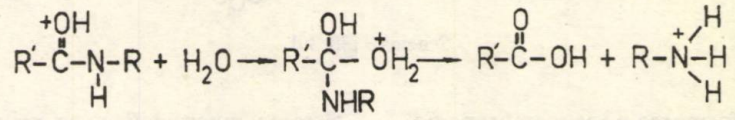
Modificarea membranelor polimerice prin grefarea unor polimeri. Grefarea de polimeri a avut în vedere obţinerea unor membrane compozite, în care membrana de bază asigură rezistenţa fizico-mecanică, iar stratul superficial grefat conferă selectivitate crescută. Aplicarea cea mai cunoscută este grefarea polimerilor cu



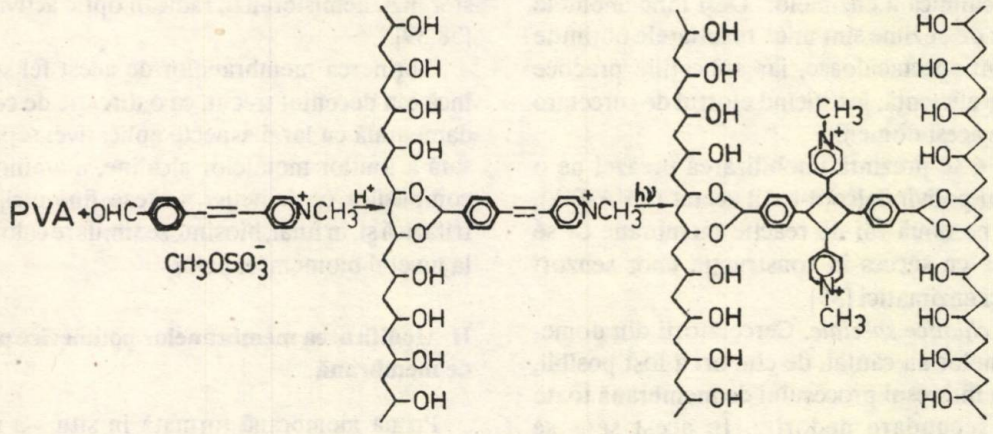
Schema 5



Schema 6



Schema 7



Schema 8

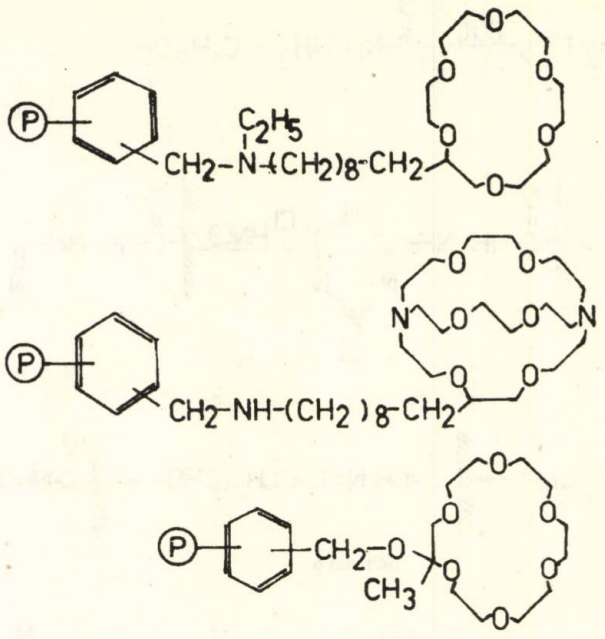
siliciu pe diverşi suporţi (membrană din polistiren, polisulfonă, polipropilenă), conducînd la membrane a căror permeabilitate pentru oxigen creşte cu cîteva ordine de mărime [33]. Creşterea selectivităţii este numai unul din scopurile grefărilor, alte direcţii fiind: insolubilizarea membranei şi mărirea rezistenţei mecanice prin reticulare sau crearea de centri activi care pot fi ulterior modificaţi chimic (schema 5).

Tabelul 2

Timp maturare, h	Flux, l/m^{2}h	$\overline{Mn}$
1	150	10 700
4	170	12 600
10	1 150	9 900
16	1 380	9 300
24	2 170	7 800
48	2 970	6 300

Grefarea de polimeri pe membrana preformată implică crearea de centri activi de polimerizare prin acţiune fizică (radiaţii ionizante) sau chimică (radicali chimici). În exemplul din schema 5, pe o membrană de nylon, obţinută prin solubilizarea polimerului în acid formic, extindere sub formă de film şi coagulare cu izopropanol, se grefează un polimer pe bază de clormetilstiren, ulterior gruparea clormetil se transformă în sare cuaternară de amoniu sau se grefează un polimer metacrilic, transformat ulterior în grupare $-SO_3^-$ [34]. În schemă se redă şi mecanismul formării polimerului grefat (GP).

Modificarea polimerilor prin imobilizare de enzime. Realizarea electrozilor enzimă şi a bioreactoarelor cu



Schema 9 [38, 39]

membrană implică transformarea u ior membrane polimerice în membrane cu grupări active şi, ulterior, imobilizarea chimică a enzimelor. Deşi randamentele imobilizărilor de enzime sînt mici, rezultatele obţinute de acestea sînt spectaculoase, iar aplicaţiile practice sînt de o mare eficienţă, justificînd efortul de cercetare canalizat spre acest domeniu.

În schema 6 se prezintă imobilizarea ureazei pe o membrană din polivinilalcool-butil acetat (PVA-BA), obţinîndu-se pe două căi de reacţie membrane ce se întrebuinţează cu succes în construcţia unor senzori electrochimici enzimatici [35].

Modificări chimice speciale. Cercetătorii din domeniul membranelor au căutat, de cîte ori a fost posibil, să utilizeze în interesul procesului de membrană toate fenomenele secundare nedorite. În acest sens se menţionează obţinerea membranelor insolubile în solvenţi organici prin hidroliza derivaţilor celulozici la celuloză (în cazul osmozei inverse prin membrane din diacetat de celuloză, hidroliza este un fenomen secundar, care conduce la scăderea performanţelor membranei).

O altă aplicaţie interesantă este prepararea unor membrane cu fluxuri importante prin hidroliza acidă (maturarea) poliamidei [36]. Procesul este ilustrat atît ca mecanism (schema 7), cît şi ca performanţe în tabelul 2.

Hirotsu reuşeşte obţinerea unei membrane din alcool polivinilic cu caracteristici superioare pentru procesul de pervaporaţie a sistemului etanol-apă, eliminînd principalele dezavantaje ale acestora (gonflarea, rezistenţa mecanică slabă, solubilizarea în alcool), prin grefarea chimică a unui sistem care ulterior produce reticularea (schema 8) [37].

În cadrul modificărilor speciale, un capitol aparte îl constituie grefarea pe membranele microporoase de sisteme macrociclice, cu proprietăţi de separare de înaltă specificitate (eteri coroană, criptanzi, podanzi, steranzi, hemisferanzi, radicali optic activi, (schema 9) [38,39].

Obţinerea membranelor de acest fel se constituie, încă din deceniul trecut, ca o direcţie de cercetare fundamentală cu largi aspecte aplicative: separarea avansată a ionilor metalelor alcaline, a aminoacizilor şi a compuşilor optic activi, sinteze fine dirijate, cataliză trifazică şi, în final, biosinteze similare celor ce se petrec la nivelul biomembranelor.

II. Modificarea membranelor polimerice prin procesul de membrană

Prima membrană formată in situ s-a realizat prin depunerea unor particule coloidale din oxid de zirconiu pe un suport macroporos [40]. Creşterea interesului de a separa sisteme complexe prin ultrafiltrare şi osmoză inversă a dus la conceptul de membrană obţinută dinamic sau "membrană dinamică" [41]. Membrana dinamică poate să se formeze şi în procesul de membrană, fără a urmări direct aceasta, de exemplu la ultrafiltrarea sistemelor ce conţin substanţe tensioactive. Cantitatea de substanţă activă care formează membrana poate fi pînă la 50 p.p.m. [42]. Se cunosc membrane din polifluorviniliden tratate prin ultrafiltrare cu o soluţie de polietilenimină, prin care s-au separat, cu rezultate deosebite, coloranţi [43].

Prin formare dinamică se pot realiza membrane variate: de la membrane din derivaţi celulozici solubili (hidroxietilceluloză, carboximetilceluloză [44]), pînă la membrane proteice sau cu enzime imobilizate [45]; pentru realizarea membranelor dinamice elementul indispensabil este suportul microporos. Obţinerea membranelor dinamice constituie cea mai simplă şi mai

accesibilă metodă de modificare a membranelor, care tinde să acopere un domeniu vast de aplicaţii: microfiltrare, ultrafiltrare, diafiltrare şi osmoză invesră.

III. Concluzii

Necesitatea obţinerii unei game din ce în ce mai variate de membrane a dus la modificarea acestora prin diverse metode: fizice (tratamente termice, cu diverşi solvenţi, iradiere, acoperiri speciale), chimice (introducerea de grupări funcţionale, convertirea grupărilor funcţionale, grefarea unor polimeri speciali, imobilizarea enzimelor, alte modificări) şi dinamice (prin procesul de membrană).

Bibliografie

1. NECHIFOR, G., ALBU, B. şi POPESCU, G., Rev.Chim.(Bucureşti), 39, nr.9, 1988, p.769.
2. KOLOTURKYN, Ya.M., Uspehi Himiii, 57, 1988, p.873.
3. RIPPERGER, S. şi SCHULZ G., Bioprocess Engineering, 1, 1988, p.43.
4. INOUE, G., Digest of Japanese Industry and Technology, 229, 1987, p.49.
5. NECHIFOR, G., ALBU, B. şi POPESCU, G., Rev.Chim. (Bucureşti), 41, nr.2, 1990, p.150.
6. PEREPECHKIN, L.P., Uspehi Himii, 57, 1988, p.959.
7. SATA, T., J.Membr.Sci., 45, 1989, p.157.
8. DRIOLI, E. şi STRATHMAN, H., "Membrane Processes and Phenomena", Technical University of Wroclaw, Wroclaw, 1986, p.7.
9. REID, C.E. şi BRETEN, Y.E., J.Appl.Polym.Sci., 1, 1959, p.133.
10. LOEB, S şi SOURIRAJAN, S., Adv.Chem., 38, 1962, p.117.
11. HWANG, S.T. şi KAMMERMEYER, K., "Membrane in Separation. Techniques of Chemistry", VII, John and Sons, New York, 1975, p.445.
12. a. KIRCH, E.Yu şi POPKOV, M.Yu, Uspehi Himii, 57, 1988, p.101.
    b. OHYA, H.,"Advances in Membrane. Phenomena and Processes", (Ed. MIKA A.M. şi WINNICKI T.Z.), Wroclaw Technical University Press, Wroclaw, 1989, p.215.
13. MIKA, A.M. şi WINNICKI, T.Z., "Advances in Membrane Phenomena and Processes" (Ed.MIKA A.M. and WINNICKI T.E.), Wroclaw Technical University Press, Wroclaw, 1989, p.5.
14. NECHIFOR, M., "Membrane modificate", Simposion ICECHIM, Bucureşti, 1989.
15. LEE, C.H., Brevet S.U.A. 4527999, 1985.
16. TIMASHEV, S.F., Uspehi Himii, 57, 1988, p.876.
17. LUI, A., TALBOT, F.D., SOURIRAJAN, S., FOUDA, A. şi MATSURA, T., Sep.Sci.Technol., 23, 1988, p.1839.
18. MINHAS, B.S., MATSURA, T. şi SOURIRAJAN, S., Ind.Eng.Chem.Research., 26, 1987, p.2 344.
19. MANOS, P., Brevet S.U.A. 4120008, 1978.
20. MALON, R.F. şi ZAMPINI, A., Brevet S.U.A. 4472175, 1984.
21. MALON, R.F. şi ZAMPINI, A., Brevet S.U.A. 4486202, 1984.
22. TITIRICI, I., "Membrane nucleare", Simpozionul Naţional de Membranologie, Săvineşti, 1988.
23. MATSUI, K., NAGASE, Y. şi UCHIKURA, M., Brevet S.U.A. 4746334, 1988.
24. LONSDALE, K., "Membrane, Phenomena and Processes" (Ed.WINICKI T.Z. şi MIKA A.M.), Technical University of Wroclaw, Wroclaw 1986, p.223.
25. FOUSS, R.M. şi MEAD, D.J., J.Phys.Chem., 47, 1943, p.59.
26. LI N.N., Brevet S.U.A. 3740329 şi 3650091, 1973.
27. xxx Brevet UK 2070508, 1981 şi brevet Franţa 2477185, 1981.
28. ONICIU, L., LÖVY, D.A., SILBERG, I.A. şi OPREA, O.H., "Membrane schimbătoare de ioni pe bază de poliolefine sulfonate", al III-lea Simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor, Timişoara, 1989.
29. KIMURA, S., "Membrane Phenomena and Processes" (Ed.WINNICKI T.Z. şi MIKA A.M.), Technical University of Wroclaw, Wroclaw 1986, p.43.
30. BAO PEY Xu, Private Conference, Bucureşti, 1989.
31. NECHIFOR, M., NEACŞU, C., POPESCU, M. şi PERETZ, S., "Purificarea coloranţilor prin ultrafiltrare cu membrane indigene", al III-lea Simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor, Timişoara, 1989.
32. MATSUI, K., TOBITEI, E., SUGINETO, K., KENDO, K., SEITO, T. şi AKINOTO, A., J.Appl.Polym.Sci., 32, 1986, p.4 137.
33. KESTING, R.E., "Synthetic Polymeric Membranes", McGrowtiill Inc., New York, 1971, p.9.
34. YONG, A., CHANG, T.C. şi LAI, J.Y., J.Appl.Polym.Sci., 36, 1988, p.87.
35. HSIUE, G.H., CHOU, Z.G. şi HSIUNG, K.P., J.Appl.Polym.Sci., 34, 1987, p.319.
36. YAO C.W., BURFORD, R.P., FANE, A.G., FELL, C.J.D. şi McDONOUGH, R.M., J.Appl.Polym.Sci., 34, 1987, p.2399.
37. HIROTSU, T., ICHIMURA, K., MIZOGUCHI, K. şi NOKAMURA, E., J.Appl.Polym.Sci., 36, 1988, p.1717.
38. CINQUINI, M., COLONNA, S., MOLINARI, H. şi TUNDO, P., J.Chem.Soc.Chem.Commun., 1976, 9.397.
39. TOMAI, M., AHE, O., IKEDA, M., KIHARA, K. şi KAKIUCHI, M., Tetrahedron Lett., 1978, p.301.
40. MARANKOWSKY, A.E., KROVS, K.A., PHOLLIPS, O.H., JOHNSON, Y.S. şi SHOR, A., J.Amer.Chem.Soc., 88, 1966, p.5744.
41. KESTING, R.E., "Synthetic Polymeric Membranes", McGrow-Hill, New York, 1971, p.158.
42. SHOR, A.J., KRAUS, K.A., JOHNSON, J.S. şi SMITH, W., Ind.Eng.Chem.Fundamentals, 7, 1968, p.44.
43. MIR, L., Brevet S.U.A., 4412922, 1988.
44. NECHIFOR, G., POPESCU, G., ALBU, B., LUCA, N. şi RĂDULESCU, T., "Membrane dinamice cu suport din polietersulfone", al III-lea Congres naţional de chimie, Bucureşti, 1988.
45. HOGEA, T., ARSENE, M., NECHIFOR, M. şi LUCA, N., "Studiul ultrafiltrării unor enzime prin membrane microporoase din polisulfonă", al III-lea Simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor, Timişoara, 1989.

Intrat în redacţie: 1.VIII.1990.

VICTORIA SĂVESCU
DOINA CIOROIANU
IOANA IONESCU
LUMINIŢA SIMOIU

Date de echilibru lichid–vapori în sistemele binare formate din crotonaldehidă cu acetonă şi acid acetic

C.Z.: 541.123.2:547.284.3:547.292

The paper presents the liquid-vapour equilibrium data at 101,32 kPa in an equilibrium recycling cell for binary systems made of kroton- aldehyde with acetone and acetic acid. The experimental data have been thermodinamically analysed using a statistical criterion and reduced to Wilson (1964), Renon-Prausnitz (1968) and Gothard (1981,1985) equations respectively, by the maximum likelihood method in the Panaitescu variant (1982).

В работе представлены данные по равновесию жидкость - пар, полученные при 101,32 *КРа в равновесной ячейке с рециркуляцией для бинарных систем образованных кротоновым альдегидом с ацетоном и уксусной кислотой. Экспериментальные данные были проанализированы с точки зрения термодинамической консистенции при исползовании статистического критерия и были приведены к параметрам из уравнений Уилсона* /1964/ *Ренона - Праусница /1968/ и Готхарда /1981, 1985/ с применением метода максимальной вероятности в версии предложенной Панаитеску /1982/.*

La sinteza acidului sorbic, una dintre materiile prime utilizate este crotonaldehida, care trebuie să aibă o puritate avansată.

Crotonaldehida brută conţine, pe lîngă apă, cantităţi însemnate de acetonă şi acid acetic.

Pentru fundamentarea procesului de seperare şi purificare a crotonaldehidei este necesară cunoaşterea datelor de echilibru lichid - vapori pentru toate sistemele binare care formează amestecul supus separării.

În acest scop au fost studiate sistemele binare crotonaldehidă - acetonă, crotonaldehidă - acid acetic.

Partea experimentală

1. Purificarea substanţelor folosite

Substanţele folosite în studiu au fost purificate prin rectificări repetate pe o coloană cu 36 de talere teoretice, la presiunea atmosferică. Verificarea calităţii substanţelor, astfel obţinute, s-a făcut prin metoda gaz cromatografică precum şi determinarea densităţii şi indicelui de refracţie.

Ing. VICTORIA SĂVESCU, chim.DOINA CIOROIANU, ing. IOANA IONESCU şi ing. LUMINIŢA SIMOIU, Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice - Craiova.

În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile substanţelor pure comparabile cu date din literatură.

2. Aparatura experimentală

Datele de echilibru lichid - vapori au fost obţinute la presiune atmosferică într-un aparat de echilibru cu recirculare descris în literatură [2]. Pentru menţinerea presiunii constante aparatul comunică cu un monostat [3].

Varianta presiunii totale în monostat a fost mai mică decît 36 Pa în comparaţie cu presiunea atmosferică. Temperatura de echilibru a fost măsurată cu o dispersie mai mică de 0,01 K^2, cu un termometru cu mercur calibrat faţă de punctele normale de fierbere de referinţă.

3. Metoda de analiză

Determinarea compoziţiei celor două faze de echilibru s-a realizat prin metoda gaz cromatografică pe un aparat Carlo - Erba, model GT, seria 200, prevăzut cu detector FID 2, în regim programat de temperatură (80 - 170°C). S-a folosit o coloană de separare cu o lungime de 3 m, diametru interior de 4 mm, umplutură cu FFAP 15% depus pe Chromosorb W/AW de 80 - 100 mesh.

Tabelul 1

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE SUBSTANŢELOR PURIFICATE COMPARATIV CU CELE DIN LITERATURĂ

Substanţa	Concentraţie %	Indice de refracţie, nD^{20}		Densitate d_4^{20}	
		Exp.	Lit (1)	Exp.	Lit (1)
Acetonă	99,99	1,3589	1,3591	0,790	0,791
Crotonaldehidă	89,98	1,4363	1,4362	0,854	0,853
Acid acetic	99,99	1,3717	1,3715	1,048	1,049

Tabelul 2

DATE DE ECHILIBRU LICHID - VAPORI PENTRU SISTEMUL ACETONA - CROTONALDEHIDA

Nr. crt.	X fr.molare	Y fr.molare	T, °C	$\gamma 1$	$\gamma 2$	g^e/RT $J.mol^{-1}$
1.	0,1170	0,3460	93,00	1,02726	0,95797	-0,03477
2.	0,1360	0,3740	91,80	0,98452	0,96954	-0,02885
3.	0,2200	0,4370	89,10	0,76180	1,04376	-0,02645
4.	0,2560	0,4760	87,80	0,73744	1,05779	-0,03617
5.	0,3630	0,6200	80,30	0,82772	1,12187	0,00462
6.	0,4339	0,6833	76,70	0,84357	1,17686	0,01838
7.	0,5077	0,7649	71,80	0,92844	1,17545	0,04216
8.	0,5447	0,8139	70,10	0,96849	1,06401	0,01081
9.	0,8249	0,9307	61,70	0,94523	1,37058	0,00874
10.	0,8500	0,9565	59,80	1,00137	1,07385	0,01185
11.	0,9337	0,9741	58,10	0,98058	1,53696	0,01019
12.	0,9720	0,9917	56,30	1,01694	1,24458	0,02245

Tabelul 3

DATE DE ECHILIBRU LICHID - VAPORI PENTRU SISTEMUL CROTONALDEHIDA - ACID ACETIC

Nr. crt.	X fr.molare	Y fr.molare	T, °C	$\gamma 1$	$\gamma 2$	g^e/RT $J.mol^{-1}$
1.	0,2250	0,3800	113,10	1,29465	1,27955	0,24917
2.	0,2700	0,4300	112,50	1,23766	1,27302	0,23378
3.	0,3060	0,4700	111,80	1,21358	1,27295	0,22627
4.	0,3450	0,5200	111,30	1,20460	1,24171	0,20602
5.	0,4500	0,5990	109,70	1,10596	1,30038	0,18978
6.	0,5300	0,6700	108,50	1,08159	1,30255	0,16580
7.	0,6300	0,7890	106,70	1,12045	1,12401	0,11490
8.	0,6980	0,8200	106,10	1,06713	1,19871	0,10009
9.	0,8100	0,8970	104,25	1,05499	1,16020	0,07160
10.	0,8730	0,9360	103,00	1,05536	1,12475	0,06197
11.	0,9490	0,9750	102,60	1,02466	1,11411	0,02863

S-a folosit ca solvent clorură de metilen, temperatura injector 170°C, temeratura detector 200°C, gaz purtător azot cu debit de 45 ml/min.

4. Rezultatele experimentale obţinute şi evaluarea primară a acestora

Datele exterimentale lichid - vapori pentru cele două sisteme binare studiate sînt prezentate în tabelele 2 şi 3 împreună cu coeficienţii de activitate obţinuţi din binecunoscuta ecuaţie:

$$\gamma_i = \frac{Py_i}{P_{is}x_i} \exp \frac{(Bii - vi)(P - P_{is}) + Pyi^2(2Bij - Bii - Bjj)}{RT} \quad (1)$$

$i = 1,2$

şi energia liberă de exces Gibbs:

$$g^e/RT = \Sigma x_i \ln \gamma_i \quad (2)$$

Tabelul 4

CARACTERISTICILE FIZICO - CHIMICE ALE COMPONENŢILOR PURI

Nr. crt.	Componenţi	Acetonă	Acid acetic	Crotonaldehidă
1.	Greutate moleculară	58,087	60,05	70,09
2.	Punct de fierbere normal, °C	54,0	118,0	102,0
3.	Presiune critică, atm.	60,0	57,10	41,87
4.	Temperatura critică, K	510,66	594,75	581,16
5.	Volum critic, ml/mol	240,0	171,14	258,0
6.	Factor acentric	0,394	0,671	0,288
7.	Constante din ecuaţia Antoinee:			
	A	7,19038	7,63649	6,8700
	B	1233,40	1706,834	1326,0
	C	230,0	240,0	230,0
8.	Volum de referinţă, ml/mol	213,63	190,78	211,5
9.	Exponentul termenului (1-Tr) din ecuaţia Rackett	0,28571	0,28571	0,28571

Pentru coeficienţii viriali din ecuaţia (1) s-au folosit date din colecţia D y m o n d - S m i t h [4] care au fost reduşi la constantele *a* şi *b* din corelaţia dată de T s o n o p o u l o s [5]. În regulile de amestecare ale lui P r a u s n i t z [6] s-au considerat *Kij* =0,03 pentru ambele binare. Volumul molar în faza lichidă a fost estimat cu ajutorul ecuaţiei R a c k e t t [7].

Toate constantele utilizate în calcule sînt prezentate în tabelul 4.

Ţinîndu-se seama de prima evaluare a datelor experimentale se constată că ambele sisteme prezintă abateri moderate de la legea lui Raoult.

Analiza consistenţei termodinamicii şi corelarea datelor experimentale

Datele de echilibru lichid - vapori pentru sistemele acetonă - crotonaluehidă şi crotonaldehidă - acid acetic au fost analizate aplicînd un algoritm bazat pe principiul verosimilităţii maxime [8]. Pentru fiecare dată experimentală în parte se calculează valoarea criteriului statistic de selectare ρ propus de P a n a i t e s c u în 1982 [9], care este legat de nivelul de semnificaţie statistic prin relaţia:

$$\alpha = \exp(-1/2\ \rho^2) \qquad (3)$$

iar pentru totalitatea datelor se calculează valoarea globală a criteriului ρ şi parametrii (semiaxele şi unghiul format de axa mare cu axa absciselor) elipsei de încredere de 100 $(1-\alpha)$ %:

$$d_{12}\ \eta_1 + d_{22}\ \eta_2 = \rho^2$$

Valoarea limită a criteriului ρ pentru date acceptabile este 2,45 în cazul intervalului de încredere de 95%.

Tabelul 5

REZULTATELE OBŢINUTE ÎN CORELAREA DATELOR DE ECHILIBRU LICHID - VAPORI LA 101,32 KPA

Sistemul	Nr. date exp.	Model Wilson			Model N.R.T.L.			Model Gothard		
		Aij - Aii, J.mol^{-1}	$\rho/\eta_i^{1/2}$ J.mol^{-1}	ρ, α^o	gij- gii J.mol^{-1}	$\rho/\eta_i^{1/2}$ J.mol^{-1}	ρ, α^o	ni	$\rho/\eta_i^{1/2}$	ρ, α^o
Acetona -		164,4559	89000	2,35	250,877	133700	2,352	1,4477	12,570	2,10
crotonaldehida	12	-52,9047	465,10	-42,3	-138,3448	455,7	-44,0	0,7288	0,1235	-26,8
Crotonaldehida -		14317,37	19870	2,159	-2746,831	18540,0	3,406	0,6662	1,486	1,109
acid acetic	11	-1117,118	172,0	-1,2	88[illegible],762	250,30	-72,8	4,4092	4,117	-83,4

Dispersiile considerate în reducerea datelor:

Sistem	acetona-crotonaldehida	crotonaldehida-acid acetic
σ_T^2(k^2)	0,01	0,01
σ_P^2 (kPa^2)	0,8212	0,5132
$\sigma_X^2 = \sigma_Y^2$ (fr.mol^2)	8×10^{-4}	7×10^{-4}

Folosind algoritmul citat, datele experimentale $P - T - X - Y$ au fost reduse la valorile experimantale a trei modele: Wilson [10], Renon - Prausnitz (NRTL) [11] şi Gothard (EISMR) [12].

Rezultatele corelării datelor experimentale permit şi o ierarhizare a modelelor, ariile de încredere reprezentînd o măsură a calităţii datelor analizate şi a calităţii predictive a modelelor comparate.

În tabelul 5 sînt prezentate sintetic valorile parametrilor pentru cele 3 modele considerate, parametrii elipselor de încredere de 95 % şi valorile criteriului ρ pentru nivelul de semnificaţie de 0,05.

Compararea rezultatelor obţinute pe cele 3 modele pentru cele 2 sisteme binare confirmă, în general, rezultatele studiilor anterioare în ceea ce priveşte superioritatea calitativă a modelului Gothard bazat pe echilibrul interacţiunilor în sisteme moleculare restrînse faţă de celelalte două medele cunoscute şi mult utilizate în corelerea şi generalizarea datelor de echilibru lichid - vapori.

Astfel, în ambele cazuri, criteriul ρ este mai mic pentru modelul Gothard decît pentru modelul Wilson şi în toate cazurile criteriul ρ are valoare mai mare folosind modelul Renon - Prausnitz decît folosind unul din celelalte două modele.

Atît pentru modelul Wilson cît şi pentru modelul Renon - Prausnitz rezultă elipse de încredere foarte alungite, reflectînd corelarea puternică a parametrilor acestor modele. Elipsele de încredere ale parametrilor modelului Gothard sînt mai mici şi tind spre forma unor cercuri, în concordanţă cu faptul că în cazul folosirii acestui model abaterile dintre datele experimantale şi cele calculate sînt mai mici.

Concluzii

Datele experimentale de echilibru lichid - vapori obţinute pentru sistemele acetonă - crotonaldehidă şi crotonaldehidă - acid acetic au fost selectate critic folosindu-se un criteriu statistic.

Aceste date au fost reduse la parametrii din ecuaţiile modelelor Wilson, NRTL şi Gothard.

Cele mai bune rezultate în corelarea datelor experimentale s-au obţinut în cazul modelului Gothard.

Notaţii

B - coeficient virial de ordinul II;
P - presiune de lucru;
P^s - presiunea de vapori a componenţilor puri;
R - constanta gazelor;
T - temperatura de lucru;
Tr - temperatura redusă;
X, Y - fracţia molară în lichid şi vapori;
v - volum molar;
g^e - energia liberă de exces Gibbs;
γ - coeficient de activitate;
i, j - indici asociaţi componenţilor.

Bibliografie

1. xxx "Lange's Handbook of Chenistry", Tenth Edition Mc Graw - Hill, Book Company, 1962.
2. GOTHARD, F.A., MINEA, I. şi RUSSU, R., "Lucrările Institutului PETROCHIM 1962 - 63", 1963, p.113.
3. GOTHARD, F.A., IACOB, C. şi BRASSAT, G., Rev.Chim. (Bucureşti), 20, 1963, p.307.
4. DYMOND, J.H. şi SMITH, E.B., "The Virial Coefficients of Gases", 2-nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1979.
5. TSONOPOULOS, C., A.I.Ch.E.I. 20, nr.2, 1974, p.253.
6. PRAUSNITZ, J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969.
7. RACKETT, H.G., J.Chem.Eng.Data, 15, 1970, p.514.
8. SUTTON, T.L. şi Mc. GREGOR, J.E., Canad.J.Chem.End. 15, 1977, p.602.
9. PANAITESCU, D., Rev.Chim. Bucureşti 33, 1982, p.1 110.
10. WILSON, G.M., J.Amer.Chem.Soc. 86, 1964, p.127.
11. RENON, H. şi PRAUSNITZ, J.M., A.I.Ch.E.J., 20, nr.2, 1974, p.253.
12. GOTHARD, F.A., Ind.Eng.Chem.Fundamentals, 24, nr.3, 1985, p.330.

Intrat în redacţie: 29 III 1990.

MARIA ZAHARESCU
MĂLINA RĂILEANU
SUZANA MIHAIU
MARIUS STAN
LIVIU CONSTANTINESCU

Determinarea gradului de polimerizare a anionilor polisilicici

C.Z.:66.095.26:546.28

Three types of silicate solutions, i.e. silica sol, sodium silicate and potasium silicate, were studied from the polymerization degree point of view, by the silicated anions complexing with ammonium molibdate reaction kinetic.
All solutions studied presented a polymerizatio n degree in excess of 4, prevalent being the 4-and 6-tetrahedron cycles (SiO_4). Differences were found out between the polymerization degrees of the silica sol (with a higher polymerization degree) and those of the alkaline silicate solutions, these differences being accounted for by the presence of the modifying ions in the latter.
The different SiO_2 content in the samples also determined different polymerization degrees, from sample to sample, within the same type of silicate solution.

Изучались три типа силикатных растворов: золь кремнезма , силикат натрия и силикат калия с точки зрения степени полимеризации. Был использован метод кинетики реакции комплексирования силициевых анионов при помощи молибдата аммония. Все изученные растворы имели степень полимеризации выше 4 при преобладании циклов четырх и шести тетраедров (SiO_4). Установлены различия между степенями полимеризации золя кремнзема (который более полимеризован) и растворами шелочных силикатов, которые приписываются модифицирующих ионов в последних Различное содержание SiO_4 в пробах также определил разные степени полимеризации в разных пробах в рамках одного и того же типа силикатных растворов.

Cunoaşterea gradului de polimerizare a soluţiilor silicatice este importantă atît din punct de vedere ştiinţific, cît şi al utilizării acestora în diferite domenii, în special ca materiale cu proprietăţi liante.

Referindu-se la tehnicile utilizate pentru caracterizarea acizilor silicici şi polisilicici, precum şi a particulelor coloidale mici, I l e r [1,2] afirmă că reacţia cu acidul molibdenic este una dintre metodele care se aplică în mod special, cînd se urmăreşte determinarea gradului de polimerizare.

Metoda cineticii reacţiei de complexare cu molibdat de amoniu a monomerului SiO_4^{4-}, ca metodă indirectă de determinare a gradului de polimerizareal soluţiilor silicatice, este considerată de H e n c h şi O r c o l [3] ca avînd aceeaşi relevanţă ca spectroscopia RMN cu Si^{29} şi difuziunea Raman.

B a r r e r [4] recomandă, la rîndul său, metoda molibdatului, alături de spectroscopia RMN cu Si^{29}, şi trimetilsilanizarea urmată de cromatografie, pentru determinarea speciilor anionice din soluţii silicatice.

F e r e n c şi F a b r y [5] prezintă unele modalităţi de determinare a structurii anionilor silicici în soluţii apoase sau slab acide. Ei menţionează metoda lui Lentz, prin care anionii silicici sînt protejaţi faţă de condensare prin blocarea grupelor terminale prin intermediul *trimetilsilanizării*, precum şi metoda identificării acizilor silicici bazată pe capacitatea lor de a reacţiona cu agenţi de complexare. Ca agenţi de complexare se menţionează, în mod special, molibdaţii.

W i e k e r [6] consideră determinarea compoziţiei soluţiilor silicatice drept unul dintre cele mai importante scopuri ale chimiei silicaţilor. El recomandă, de asemenea, ca metodă de analiză a amestecurilor de ioni silicici reacţia cu acidul molibdenic.

În această lucrare autorii se referă la studiul unor soluţii silicatice comerciale, de provenienţă indigenă (sol de silice şi silicaţi de sodiu şi de potasiu) din punctul de vedere al gradului de polimerizare, utilizîndu-se metoda reacţiei de complexare cu molibdat de amoniu a anionilor silicici.

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, chim. MĂLINA RĂILEANU, chim. SUZANA MIHAIU, fiz. MARIUS STAN, ing. LIVIU CONSTANTINESCU, Academia Română - Bucureşti, Institutul de Chimie Fizică.

I. Metoda reacţiei de complexare cu molibdat de amoniu a anionilor silicici

Metoda reacţiei de complexare cu molibdat de amoniu a anionilor silicici a fost introdusă de Thilo, Wieker şi Stade, citaţi de W i e k e r [7], care au determinat condiţiile în care soluţiile silicatice - cu structură cunoscută - reacţionează cu acidul molibdenic, fără modificarea structurii.

Metoda se bazează pe faptul că anionii silicici, care se găsesc în soluţie într-un echilibru de condensare - depolimerizare prin hidratare, sînt stabilizaţi prin complexare cu o soluţie de paramolibdat de amoniu la acizi silicomolibdenici, de culoare galbenă, dozabili direct, pe cale fotocolorimetrică. Aceasta este o metodă cinetică, bazată pe viteza formării complexului silicomolibdenic, care diferă de la un anion silicic la altul în funcţie de gradul de polimerizare.

În toate cazurile, pentru diferite tipuri de silicaţi, se obţin viteze de reacţie diferite.

W i e k e r [6] arată că acidul silicomolibdenic se formează cu atît mai încet cu cît molecula care intervine în reacţie este mai mare. Explicaţia este dată de faptul că acidul molibdenic reacţionează numai cu acidul silicic monomer;

$$7H_4SiO_4 + 12Mo_7O_{24}^{6-} + 72H^+ = 7H_4SiMo_{12}O_{40} + 36H_2O$$

Anionii polisilicici sau acizii polisilicici prezenţi într-o soluţie trebuie să se descompună în monomeri şi, deci, formarea acidului monosilicic va fi cu atît mai lentă cu cît gradul de condensare a acidului silicic iniţial este mai avansat.

Ionii SiO_4^{4-}, rezultînd prin depolimerizarea acizilor silicici iniţiali, iar timpul de depolimerizare fiind dependent de structura acestora, rezultă că din măsurarea vitezei de formare a complexului silicomolibdenic, de culoare galbenă, se poate aprecia structura anionilor silicici prezenţi iniţial în sistem [5].

Determinarea monomerului, în prezenţa polimerilor, prin urmărirea vitezei cu care se dezvoltă culoarea, este posibilă datorită faptului că acizii polisilicici depolimerizează suficient de lent [1].

Acidul molibdenic, care reacţionează cu anionul SiO_4^{4-}, se poate prezenta sub formă de α şi sub formă de β, ambele dînd naştere la complecşii silicomolibdenici corespunzători, respectiv modificaţiile α şi β. Forma β se obţine la valori mai mici ale *p*H-ului şi se utilizează în metoda "galbenă". Dacă nu se respectă condiţiile optime de lucru, aceasta se poate transforma în timp în forma α, care este mai puţin colorată, dar mult mai stabilă.

Modificaţia care se utilizează pentru determinarea acidului monosilicic (respectiv a anionului SiO_4^{4-}) în prezenţa acizilor polimeri (a polianionilor silicici) este β, deoarece ea se formează imediat şi culoarea ei este mai intensă [1].

Pentru a elimina problema trecerii lente a formei β în α, Garrett şi Walker, citaţi de I l e r [1], propun măsurarea culorii la 335 nm, cînd ambele modificaţii prezintă acelaşi coeficient de absorbţie. Pe de altă parte, cercetători ca Ferenc şi Fabry [5], Wieker [7] şi Thilo şi Stade [8] recomandă colorimetrarea la 400 nm.

Oricum, schimbările care duc la modificarea formei β a complexului silicomolibdenic (aflat după O'Connor, citat de T h i l o, W i e k e r şi S t a d e [8], într-un raport de 1,77 faţă de modificaţia α, care adsoarbe mai slab, nu afectează rezultatele, deoarece viteza reacţiei cu anionul silicic monomer este mai mare cu un ordin de mărime faţă de viteza reacţiei de modificare a complexului [8].

Metoda cineticii reacţiei de complexare cu molibdat de amoniu a anionilor silicici are, deci, la bază formarea complexului silicomolibdenic prin acţiunea agentului de complexare asupra acidului silicic monomer (H_4SiO_4), rezultat în urma depolimerizării unor specii particulare de acizi silicici.

Formarea complexului silicomolibdenic este o reacţie de ordinul întîi [5,8], a cărei cinetică poate fi descrisă pe baza ecuaţiei:

$$+\frac{dc}{dt} = kc \qquad (1)$$

unde:

c este concentraţia de silice reacţionată la momentul t;

t - timpul;

k - constanta vitezei de reacţie.

În soluţii diluate, fiind aplicabilă legea lui Lambert-Beer, concentraţia c se poate asimila cu extincţia E, astfel încît ecuaţia (1) poate fi scrisă:

$$+\frac{dE}{dt} = kE \qquad (2)$$

Determinarea constantelor de reacţie se face prin metoda celor mai mici pătrate [5]. Rezultă pentru fiecare tip de anion silicic o altă valoare a acestei constante.

Cunoscînd valorile constantelor vitezelor de reacţie, se poate determina şi timpul de înjumătăţire a reacţiei pe baza relaţiei:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad (3)$$

În tabelul 1 sînt prezentate valorile constantelor de viteză şi a timpilor de înjumătăţire determinate pentru diferite tipuri de anioni cu structură determinată, preparaţi prin metode standardizate, preluate din literatura de specialitate.

Comparînd valorile calculate pe baza determinărilor experimentale proprii cu valorile de referinţă furnizate de literatura de specialitate se poate estima gradul de polimerizare a soluţiilor silicatice studiate.

Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ (K) ŞI TIMPII DE ÎNJUMĂTĂŢIRE ($T_{1/2}$) PENTRU DIFERITE TIPURI DE ANIONI SILICICI PREZENTATE ÎN LITERATURA DE SPECIALITATE

Gradul de polimerizare a acidului silicic	Tipul polimerului	K, min^{-1}	$T_{1/2}$, min	Notaţii bibliografice
1	Monomer	3,54 1,70 2,30 1,87 2,10 0,86 0,90	0,41	[5] [8] [9] [10] [11] [5] [8]
2	Dimer	0,90 1,09 1,00	0,77	[9] [10] [11]
4	Ciclic	0,63 0,7	1,03	[5] [8]
5	Liniar	0,66		[10]
6	Ciclic	0,43 0,51		[5] [12]
8	Diciclotetra-silicat	0,27		[5]
Lanţ simplu	Masă moleculară mare	0,04	15,80	[8]

II. Partea experimentală

1. Soluţii analizate

S-au studiat şase soluţii silicatice (un sol de silice tip Silcol 30, trei soluţii de silicat de sodiu şi două soluţii de silicat de potasiu), ale căror caracteristici sînt prezentate în tabelul 2, împreună cu codificarea acestor probe.

Caracteristicile soluţiilor se referă la:

- conţinutul SiO_2 determinat pentru solul de silice conform DIN 55921/1984, iar pentru soluţiile de silicat de sodiu şi potasiu, conform STAS 2902/1987 şi metodei germane TGL 16307;
- conţinutul în Na_2O, respectiv K_2O, determinat prin flanfotometrie;
- densitate determinată prin metoda picnometrică şi prin metoda Mohr-Westphal.

2. Reactivi

Reactivii folosiţi sînt:

- soluţie de HCl 0,05 N;
- soluţie de molibdat de amoniu 10 %.

3. Modul de lucru

S-au respectat indicaţiile date în literatura de specialitate [5, 7, 8].

Tabelul 2

CODIFICĂRILE ŞI CARACTERISTICILE SOLUŢIILOR SILICATICE INVESTIGATE

Probă	Denumire	Concentraţia în SiO_2, %	Conc. în K_2O, Na_2O, %	Densitate, g/cm3
Sol apos de silice	SC	31,55		1,21
Soluţii de silicat de sodiu	SS1 SS2 SS3	25,00 27,70 –	8,80 10,50 –	1,37 1,39 –
Soluţii de silicat de potasiu	SP1 SP2	18,20 –	9,04 –	1,24 –

Astfel, soluţia silicatică investigată a fost adusă în mediul slab acid (HCl 0,05 N), la balon cotat. În funcţie de cantitatea de SiO_2 conţinută de probe, s-au măsurat cantităţi de soluţii, astfel încît conţinutul de SiO_2 să nu depăşească 2 mg la 100 ml soluţie. La probele diluate şi acidulate, s-a adăugat agentul de complexare, sub forma unei soluţii de molibdat de amoniu 10%. Amestecul s-a omogenizat cu rapiditate prin agitare şi s-a supus imediat colorimetrării.

Cantităţile de probe luate în lucru (în ml) şi volumele de HCl 0,05 N adăugate pentru realizarea mediului acid necesar formării complexului silicomolibdenic, precum şi volumele de molibdat de amoniu adăugate pentru complexare sînt prezentate în tabelul 3, împreună cu numărul de determinări paralele efectuate pentru fiecare probă.

Temperatura de lucru a fost de 25°C.

Colorimetrarea s-a efectuat cu ajutorul unui fotocolorimetru Carl Zeiss Jena, utilizînd cuve de cuarţ de $1cm^3$.

Lungimea de undă la care s-au efectuat măsurătorile a fost de 412 nm, la care transmisia a fost maximă.

Măsurătorile colorimetrice s-au efectuat din 15 în 15 s, timp de 4 sau 6 min, în funcţie de probă, cînd valorile extincţiilor au început să tindă către un palier.

Tabelul 3

CONDIŢIILE DE LUCRU ŞI NUMĂRUL DE DETERMINĂRI PARALELE EFECTUATE PENTRU FIECARE PROBĂ

Soluţia silicatică investigată	Volum probă, ml	Volum HCl 0,05 N, ml	Volum molibdat de amoniu 10 %, ml	Nr. determinări paralele
SC	3	100	3	2
SS1	0,05	50	1	1
SS2	0,05	50	1	1
SS3	0,05	50	1	3
SP1	0,5	50	1	6
SP2	0,5	50	1	3

4. Prelucrarea datelor experimentale

Datele colorimetrice obţinute au fost prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate, cu ajutorul unui program de calcul realizat în Basic, pe un calculator M 118.

Avîndu-se în vedere că monomerul SiO_4^{4-}, rezultă din depolimerizarea anionilor polisilicici caracteristici soluţiilor de analizat, ecuaţia (2), care descrie formarea complexului silicomolibdenic [5], devine:

$$+\frac{dE}{dt} = \alpha + kE \qquad (4)$$

unde α este o constantă;
cu soluţia:

$$E = (E_0 + \frac{\alpha}{k})e^{kt} - \frac{\alpha}{k} \qquad (5)$$

unde E_0 este extincţia la momentul introducerii molibdatului de amoniu. Modelul presupune că amestecarea se face rapid şi reacţia este amorsată instantaneu în masa soluţiei. Regimul tranzitoriu nu a fost studiat.

Măsurătorile făcute între momentele t_1 şi t_2 au evidenţiat o tendinţă de saturare a extincţici şi un $K < 0$.

Graficul $E(t)$ este prezentat în figura 1.

$$E_s = \lim_{t \to \infty} E(t) = -\frac{\alpha}{k} \qquad (6)$$

Metoda celor mai mici pătrate furnizează, pentru coeficienţii din ecuaţia (4), următoarele expresii:

$$\alpha = \frac{[Y].[E^2] - [E].[E.Y]}{N.[E^2] - [E]^2} \qquad (7)$$

$$k = \frac{N.[E.Y] - [E].[Y]}{N.[E^2] - [E]^2} \qquad (8)$$

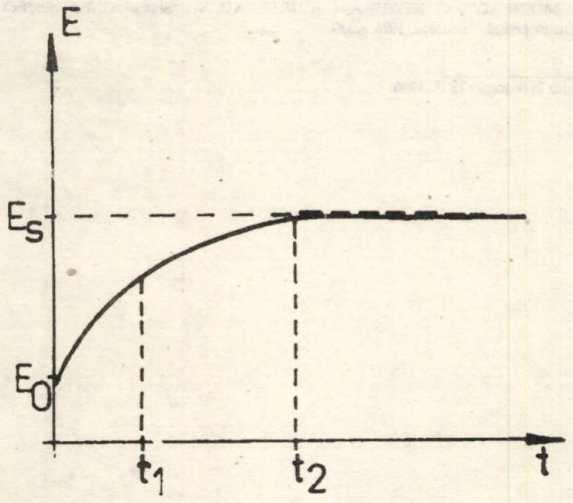


Fig. 1. Variaţia extincţiei funcţie de timp.

unde [ ] se referă la sumarea celor N valori experimentale, iar,

$$Y_i = \frac{\Delta E_i}{\Delta t_i}$$

pentru un moment de timp t_i;

S-a lucrat Δt_i = constant şi, ţinînd seama de sensibilitatea aparatului, s-a optat pentru:

$$Y_i = \frac{E_{i+1} - E_{i-1}}{2\Delta t} \qquad (9)$$

Pentru funcţia obiectiv ce rezultă din (5):

$$\nu_i = E_0 e^{kti} + \frac{\alpha}{k}(e^{kti} - 1) - E_i \qquad (10)$$

metoda celor mai mici pătrate impune:

$$[\nu . \frac{\partial \nu}{\partial E_0}] = 0 \qquad (11)$$

şi atunci:

$$E_0 = \frac{k.[E.e^{kt}] - [(e^{kt} - 1).e^{kt}]}{k.[e^{2kt}]} \qquad (12)$$

Timpul de dublare a extincţiei E_0 este dat de:

$$T_x = \frac{1}{k}.\ln(1 + \frac{kE_0}{\alpha + kE_0}) \qquad (13)$$

Pentru fiecare set de date s-a calculat coeficientul de corelaţie [13]:

$$R = \frac{[N.XY] - [X].[Y]}{\sqrt{([N.X^2] - [X]^2)(N.[Y^2] - [Y]^2)}} \qquad (14)$$

Semnul lui R este dat de semnul lui k.

Se remarcă dependenţa lui T_x de valoarea luată ca referinţă pentru extincţie.

III. Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute pentru constantele vitezelor de reacţie şi timpul de dublare a extincţiilor iniţiale, precum şi gradul de polimerizare estimat în urma comparării valorilor obţinute cu valorile de referinţă furnizate de literatura de specialitate (tabelul 1), sînt prezentate în tabelul 4.

Gradul de polimerizare este exprimat prin specia preponderentă.

Din datele prezentate în tabelul 4 rezultă că soluţiile analizate conţin preponderent anioni polisilicici cu grad de polimerizare mai mare decît 4, respectiv cicluri de 4 şi 6 tetraedri (SiO_4^{4-}). Valorile obţinute pentru constantele vitezelor de reacţie confirmă reproducti-

Tabelul 4

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACŢIILOR DE COMPLEXARE CU MOLIBDAT DE AMONIU A ANIONILOR SILICICI, TIMPII CORESPUNZĂTORI DUBLĂRII VALORILOR INIŢIALE ALE EXTINCŢIILOR, PRECUM ŞI GRADELE DE POLIMERIZARE A SOLUŢIILOR SILICATICE INVESTIGATE, EXPRIMATE PRIN SPECIILE ANIONICE PREPONDERENTE

Nr. crt.	Proba	/K/, min^{-1}	T^{x}, min	Gradul de polimerizare^{x}
1	SC-1	0,21	2,93	diciclotetra-
2	SC-2	0,27	2,41	silicat (0,27)
3	SS1-1	0,44	0,52	ciclohexasilicat (0,43)
4	SS2-1	0,32	0,67	diciclotetra- silicat
5	SS3-1	0,43	1,16	ciclohexasilicat
6	SS3-2	0,45	0,76	
7	SS3-3	0,41	1,18	
8	SP1-1	0,57	1,33	ciclotetra-
9	SP1-2	0,56	1,86	silicat (0,63)
10	SP1-3	0,60	2,04	
11	SP1-4	0,57	1,33	
12	SP1-5	0,50	1,81	
13	SP1-6	0,51	1,40	
14	SP2-1	0,46	1,12	ciclohexasi-
15	SP2-2	0,[illegible]	0,89	licat
16	SP2-3	0,51	1,06	

^{x} Numărul din paranteză reprezintă valoarea constantei de viteză dată de literatura de specialitate [5] pentru tipul respectiv de anion silicic

bilitatea metodei.

Din compararea acestor valori rezultă o diferenţă semnificativă între gradul de polimerizare a solului de silice, pe de o parte, şi soluţiile de silicaţi de sodiu şi de potasiu, pe de altă parte. Datorită, probabil, absenţei ionilor modificatori (alcalini), gradul de polimerizare a silicei coloidale este mai ridicat decît al soluţiilor de silicaţi de sodiu şi de potasiu.

Diferenţe de grad de polimerizare există şi între soluţiile de silicaţi, în sensul că silicatul pe potasiu este mai puţin polimerizat decît cel de sodiu

Chiar în cadrul aceluiaşi tip de soluţie silicatică apar deosebiri de la o probă la alta. Astfel, soluţia de silicat de sodiu notată SS2 prezintă un grad de polimerizare mai ridicat decît soluţiile SS1 şi SS3, care sînt aproape identice din punct de vedere al gradului de polimerizare. Acest fapt se poate corela cu conţinutul mai ridicat de SiO_2 în proba SS2.

Acelaşi lucru se observă şi în cazul silicatului de potasiu, unde soluţia SP2 prezintă un grad de polimerizare mai ridicat mai ridicat decît soluţia SP1.

Diferenţele care apar în unele cazuri între valorile constantelor vitezelor de reacţie determinate şi valorile de referinţă, obţinute pe substanţe cu grad de polimerizare cunoscut, pot fi explicate prin coexistenţa în soluţie a mai multor specii anionice diferite.

IV. Concluzii

1. S-a determinat gradul de polimerizare a trei tipuri de soluţii silicatice comerciale, de provenienţă indigenă: sol de silice, silicat de sodiu şi silicat de potasiu, utilizînd metoda cineticii reacţiei de complexare cu molibdat de amoniu a ionilor silicici.

2. S-au evidenţiat diferenţe ale gradului de polimerizare între solul de silice şi soluţiile de silicaţi alcalini, atribuite prezenţei ionilor de sodiu şi potasiu, în ultimul caz.

3. Diferenţele în privinţa gradului de polimerizare evidenţiat în cadrul aceluiaşi tip de soluţie au fost corelate cu cantitatea mai ridicată de SiO_2 din probă.

Bibliografie

1. ILER, R.K., "The Chemistry of Silica", Ed.John. Wiley and Sons, 1975.
2. ILER, R.K., "Soluble Silicates", Ed.J.S.Falcone (Am.Chem.Soc. Simp..Series, 194. ACS, Washington, DC), 1982.
3. HENCH, L.L. şi ORCEL, G., J. of Non Cryst.Solids, 82. XI-XIV, 1986.
4. BARRER, R.M., "Hydrothermal Chemistry of Zeolites". A demic Press, 1982.
5. FERENC, T. şi FABRY, M., Epitoanyag, 25, 1973, p.212.
6. WIEKER, W., Epitoanyag, 5, 1972, p.188.
7. WIEKER, W., Epitoanyag, 24, 1972, p.188.
8. THILO, E., WIEKER, W. şi STADE. H., Zeitschrift für Anor und Allg.Chem., 340, 1965, p.261.
9. ALEXANDER, G.B., J.Amer.Chem.Soc., 75, 1953, p.5655.
10. O'CONNOR, T.L., J.Physic.Chem., 65, 1961, p.1.
11. CONDURIER, M., BANDRU, R. şi DONNET, J.B., Bull.Soc.Chim.Fr., 9, 1971 p.3147.
12. WIEKER, W. şi HOEBBEL, D., Z.Anorg.Allg.Chem., 366, 1969, p.139.
13. MOINEAGU, C., NEGURĂ, I. şi URSEANU, V., "Statistica", Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976, p.339.

Intrat în redacţie: 18.IX.1990.

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI
ELENA TUDORACHE
FLORINA VLAD

Studiul experimental al recuperării nichelului din catalizatori uzaţi

C.Z.:546.74.004.86:66.097.3

This paper studies the nickel recovery, by chemical exchange in a basic medium, from the spent catalysts formed on γ-alumina carrier. The theoretical substantiation of the recovery rate dependence on the catalyst particle size and on the operating conditions is given. The interdependence between the liquid phase chemical exchange, solid-liquid interface hydrodynamic instability, solid particle size and mass transfer is rendered evident.

В работе изучается рекуперация никеля из отработнных катализаторов, нанесенных на гамма - оксид алюминия, путм химического обмена в основной среде. Теоретически обос новывается зависимость выхода рекуперации от размеров частиц катализатора и условий работы. Выявлана взаимозависимость между химическим обменом в жидкой фазе, гидродинамической неустойчивостью поверхности твёрлое тедо - жидкость, размерами твёрдых частиц и переносом массы.

Nichelul, unul dintre cele mai scumpe metale cu multiple utilizări tehnice, este deficitar în România, şi din această cauză sînt justificate cercetările pentru recuperarea sa. Obiectul lucrării îl constituie stabilirea celor mai favorabile condiţii pentru recuperarea acestui metal din catalizatori uzaţi care au ca suport γ - alumina.

Extracţia nichelului pe cale chimică din acest tip de catalizatori în mediu acid (pH < 5), tratată în lucrările [1,5], se desfăşoară cu randamente ridicate, dar soluţia obţinută în urma recuperării conţine, pe lîngă cationi de nichel, Ni^{2+}, şi alţi cationi existenţi în catalizator, în principal Al^{3+}. Din această cauză, tehnologia de recuperare a sărurilor de nichel din această soluţie impune procedee deosebit de costisitoare.

Prin operare în mediu bazic, nichelul se solubilizează sub formă de combinaţii complexe di-, tri-, tetra- şi hexa- coordinative, alături de hidratarea aluminei sub formă de gel de hidroxid de aluminiu, gel cu caracter uşor coloidal, care frînează procesul de extracţie, reţine o parte din nichelul solubilizat şi îngreuiază substanţial operaţiile de separare ulterioare, în schimb tehnologia de obţinere a nichelului din astfel de soluţii este mult simplificată.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA, conf. dr. ing. MIHAELA MIHAI, dr. chim. ELENA TUDORACHE şi ing. FLORINA VLAD, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Studiile cantitative privind acest proces, prezentate în lucrările [6, 10], evidenţiază faptul că nichelul se extrage cu randamente convenabile din acest tip de catalizator, utilizînd ca reactanţi selectivi pentru acest metal soluţii apoase ale sărurile generatoare de amoniac - carbonat şi bicarbonat de amoniu - în prezenţa cărora se formează amine complexe, solubile în apă. Acest procedeu este utilizat şi în această lucrare.

Subiectul propus studiului se încadrează în categoria reacţiilor în sisteme eterogene solid-lichid, necatalizate, caracterizate prin procese complexe, în care se desfăşoară, în paralel, reacţii chimice şi procese de transfer şi transport de masă, care se intercondiţionează reciproc, avînd ca efect stimularea sau inhibarea reacţiilor. Pentru depistarea condiţiilor favorabile procesului de extracţie a nichelului, se analizează influenţa principalilor parametri de stare şi de operare asupra performanţei operaţiei - randamentul de recuperare a nichelului.

Modul de operare

Catalizatorul este sfărmat şi sortat pe clase granulometrice, este amestecat cu sare de amoniu şi apă şi, sub agitare continuă, este încălzit şi apoi menţinut la temperatură constantă. Amestecul rezultat din reacţie este filtrat, iar concentraţia ionilor de nichel din filtrat se măsoară prin titrare cu soluţie complexon III la pH = 10.

Concentraţia iniţială a nichelului în catalizator se măsoară tot prin titrare cu complexon III, la pH = 10, a soluţiei rezultate în urma dezintegrării catalizatorului în apă regală, la cald.

Pentru aprecierea caracterului coloidal al soluţiilor finale se măsoară conductometric concentraţia ionilor existenţi în soluţia amestecului iniţial de reacţie şi după desfăşurarea reacţiei. De asemenea, se măsoară viscozitatea dinamică a acestor soluţii cu viscozimetrul Ostwald, pentru aprecierea modificărilor proprietăţilor lor reologice, şi în ultimă instanţă, se furnizează şi informaţii asupra modificării compoziţiei soluţiilor; de asemenea, se măsoară şi densitatea acestora prin metoda picnometrului. Toate măsurătorile de proprietăţi fizice se efectuează la temperatura de desfăşurare a reacţiei. Se controlează pH-ul mediului de reacţie.

Rezultate obţinute

Avîndu-se în vedere tehnologia de obţinere a catalizatorului, şi anume impregnarea suportului de γ - alumină cu săruri de nichel, urmată de calcinare, s-a presupus că, prin sfărîmare, diferitele clase granulometrice vor avea un conţinut variabil de nichel cauzat, pe de o parte, de adîncimea de penetrare a ionilor de nichel în suport, şi pe de alta, de duritatea diferită (la suprafaţă şi în adîncime) cauzată de calcinarea catalizatorului cu conţinut neomogen în nichel. Analizele efectuate au relevat că pe clase granulometrice concentraţia nichelului este diferită şi anume este cu atît mai mare cu cît diametrul particulelor este mai mare, dar diferenţele dintre clasele granulometrice nu sînt substanţiale, aşa cum demonstrează şi măsurătorile prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONCENTRAŢIA ÎN NICHEL A FRACŢIUNILOR GRANULOMETRICE DE CATALIZATOR

Nr. crt.	Fracţiune	c, % Ni	
		experienţa 1	experienţa 2
1.	Fracţiunea mică	11	12
2.	Fracţiunea mare	15	13

Diferenţele de concentraţie semnalate în tabelul 1 nu sînt relevante şi, din această cauză, s-a hotărît să se considere concentraţia diferitelor fracţiuni granulometrice constantă; din acest motiv, măsurătorile efectuate pe aceeaşi fracţiune granulometrică se vor repeta, iar rezultatele se vor media.

Influenţa diametrului particulelor asupra randamentului de extracţie a nichelului este prezentată în figura 1. Se analizează situaţia în care se utilizează ca reactant carbonatul de amoniu în raport stoichiometric cu conţinutul de nichel din catalizator (curba *1*) şi cu

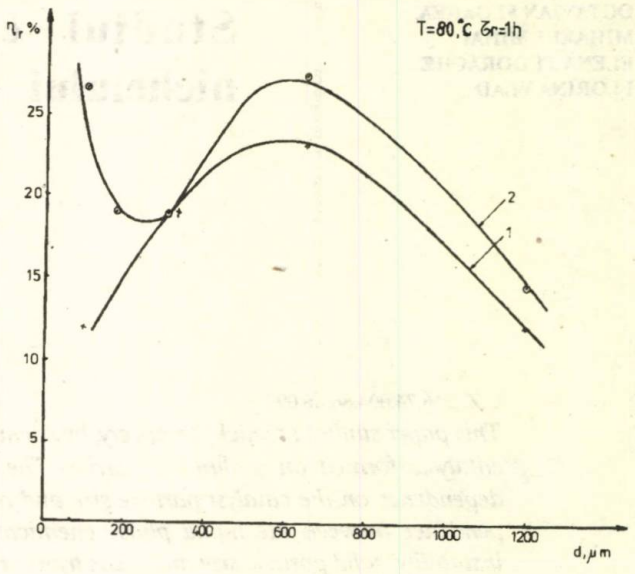


Fig.1. Dependenţa randamentului de extracţie de diametrul mediu al particulelor de catalizator;
1 - r = 1:3, 2 - r = 1:6.

exces mare de reactant (curba *2*). În urma reacţiei care se desfăşoară la 80°C, timp de o oră, se formează ioni complecşi de $Ni(NH_3)_{n}^{2+}$ (unde n ∈(2,6), cu valoarea cea mai probabilă pentru n = şase), solubili în apă. Se observă că, la raport stoichiometric între reactanţi, randamentele de extracţie sînt mai mici decît în cazul în care se utilizează exces de carbonat de amoniu. Excesul de reactant favorizează stabilitatea ionului complex $Ni(NH_3)_{n}^{2+}$, ion solubil în apă şi, deci, reducerea concentraţiei ionilor de Ni^{2+}, care legaţi de CO_3^{2-} sau OH-generează compuşi cu solubilitatea redusă, care se regăsesc împreună cu $Al(OH)_3$ în precipitatul separat la filtrarea. În acelaşi timp, difuziunea ionilor complecşi, formaţi la interfaţa particulă–lichid spre exterior, este favorizată de creşterea concentraţiei electroliţilor în soluţie. Dependenţa valorii coeficientului de difuziune de concentraţia electroliţilor, reprezentată calitativ în figura 2, constituie un argument în acest sens.

Dependenţa randamentului de extracţie de diametrul particulelor la utilizarea raportului stoichiometric între reactanţi (fig.1, curba *1*), este surprinzătoare deoarece, prin creşterea diametrului particulelor, la aceeaşi masă de substanţă, suprafaţa de contact se reduce substanţial. De exemplu, creşterea diametrului particulei de la 100 la 600 μm reduce de aproximativ 6 ori suprafaţa de contact, în timp ce randamentul de extracţie creşte de mai mult de două ori. Intensificarea recuperării nichelului în acest domeniu s-ar datora efectelor de tip M a r a n g o n i generate la interfaţa particulă–soluţie de neomogenitatea produselor de reacţie - ioni complecşi di-, tri-, tetra- şi hexa- valenţi-, care determină în principal zone cu tensiune superficială diferite în vecinătatea particulei, efecte care se estompează la diametre mai mari, cînd reducerea suprafeţei de contact între particule şi mediul de reacţie devine semnificativă pentru proces. Aceleaşi rezultate

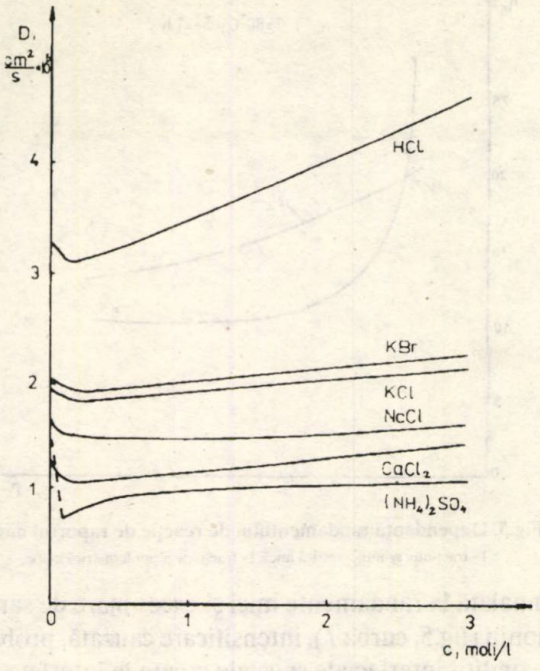


Fig.2. Dependenţa coeficientului de difuziune de concentraţia electroliţilor din soluţie [11].

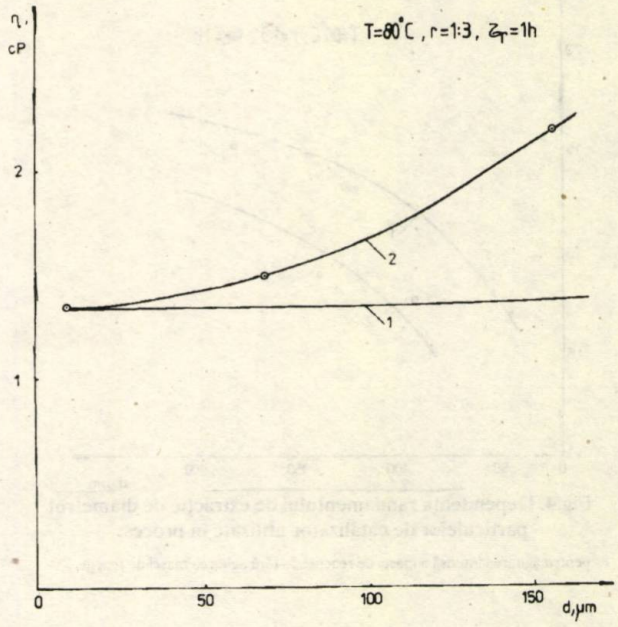


Fig.3. Dependenţa viscozităţii dinamice a soluţiei rezultate după extracţie şi filtrare de diametrul particulelor de catalizator utilizate în proces:
1 - înainte de reacţie; 2 - după reacţie.

se obţin şi atunci cînd se utilizează exces de carbonat de amoniu (fig.*1*, curba *2*), cu o excepţie în zona diametrelor mai mici de 200 μm cînd se presupune că excesul de ioni de amoniu în soluţie omogenizează produşii de reacţie, favorizînd formarea complecşilor hexa-coordinaţi.

Intensificarea procesului din domeniul aparţinînd diametrelor de 200 - 600 μm s-ar datora tot efectelor de tip M a r a n g o n i, în acest caz cauzate de zonele preferenţiale de atac al reactantului pe suprafaţa particulelor rezultate din procesul de sfărîmare. Duritatea medie a materialului solid determină, prin zdrobire, pe clase granulometrice, particule cu factor de formă diferit, cu atît mai apropiat de unitate cu cît particulele sînt mai mici.

Consideraţiile menţionate sînt susţinute şi de dependenţa randamentului de extracţie de diametrul particulelor care prezintă puncte de extrem. Acest fapt este caracteristic pentru activităţile complexe, în care fenomene cu acţiune contrară creează condiţii favorabile (puncte de maxim) sau defavorabile (puncte de minim) desfăşurării procesului. În acest caz, se presupune că, peste acţiunea defavorabilă de reducere a suprafeţei de contact, generată de creşterea diametrului particulelor, se suprapun efecte de intensificare a extracţiei, cauzate de eterogenitatea produşilor complecşi formaţi la interfaţa particulă-mediu de reacţie, precum şi de neomogenitatea concentraţiei produşilor de reacţie, neomogenitate generată de zone preferenţiale de atac, determinate de geometria particulelor. Toate acestea influenţează atît valoarea coeficientului de difuziune, cît şi gradientul de concentraţie.

Creşterea randamentului de extracţie a nichelului din catalizatori uzaţi cu diametrul particulelor este semnalată şi în lucrarea [4], dar experienţele în acest caz se efectuează în mediu acid, raportîndu-se randamente de extracţie mult mai mari decît cele obţinute în această lucrare. Aşa cum s-a specificat şi în partea introductivă, odată cu nichelul, în mediu bazic, se solubilizează şi γ - alumina sub formă de hidroxid de aluminiu, component care măreşte viscozitatea amestecului de reacţie şi, deci, frînează procesul de difuziune externă.

În figura 3 se analizează diferenţa viscozităţii dinamice a soluţiei obţinută din procesul de extracţie în funcţie de diametrul particulelor. Creşterea viscozităţii soluţiei, creştere care este în concordanţă cu creşterea randamentului de extracţie semnalat în figura 1, se datoreşte, aşa cum s-a considerat, înlocuirii ionilor simpli cu ioni complecşi (de volum mai mare).

În figura 4 se analizează influenţa condiţiilor hidrodinamice asupra randamentului de extracţie, cu variaţia diametrului particulelor. Aşa cum s-a presupus şi din argumentările anterioare, condiţiile energice de agitare (fig.4, curba *1*) influenţează favorabil randamentul de extracţie, în comparaţie cu efectuarea reacţiei fără agitare (fig.4, curba *2*) şi în consecinţă, difuziunea externă a ionilor complecşi din jurul particulei constituie etapă determinantă de viteză.

Influenţa excesului de carbonat de amoniu, exprimat prin raportul molar catalizator/sare, asupra randamentului de extracţie este prezentată în figura 5. La diametre mai mari (curba *2*), creşterea concentraţiei sării de amoniu influenţează favorabil, aşa cum s-a mai subliniat, procesul de difuziune a ionilor $Ni(NH_3)_n^{2+}$ şi stabilitatea acestora, cu consecinţe benefice asupra randamentului de extracţie. Interesantă este intensificarea spectaculoasă (practic dublarea randamentului)

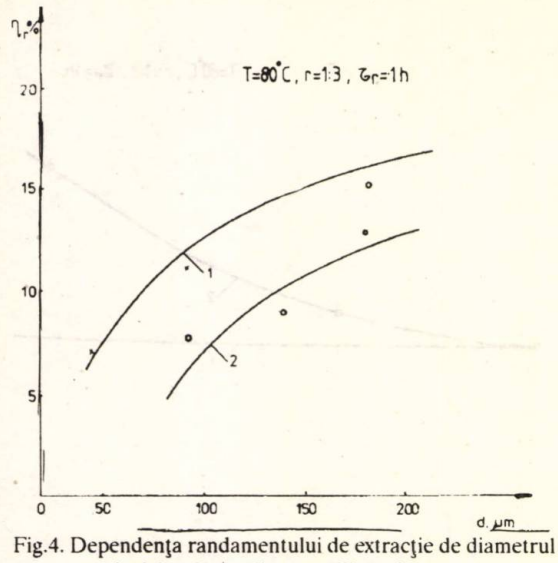


Fig.4. Dependenţa randamentului de extracţie de diametrul particulelor de catalizator utilizate în proces:

1 - pentru agitarea intensă a masei de reacţie; 2 - fără agitarea masei de reacţie.

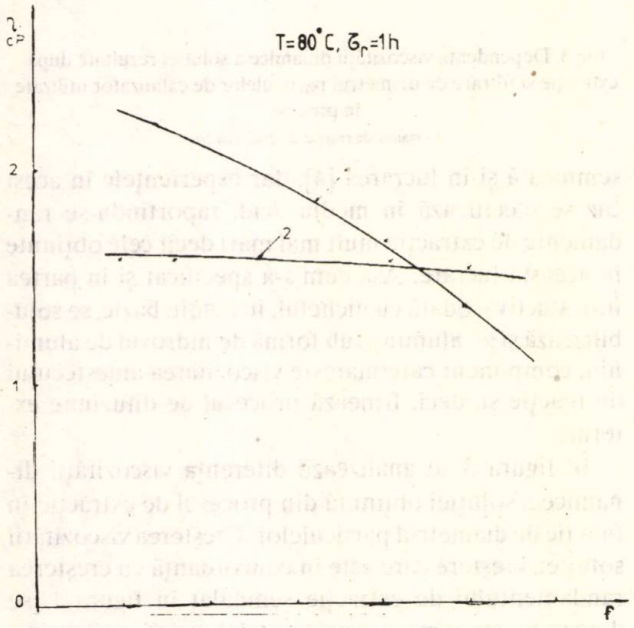


Fig.6. Dependenţa viscozităţii dinamice a soluţiei finale de raportul r pentru fracţiune granulometrică mică (1) şi mare (2).

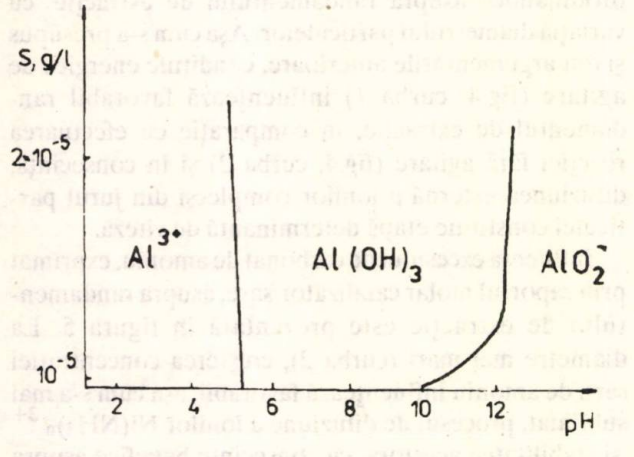


Fig.7. Dependenţa solubilităţii hidroxidului de aluminiu în soluţie apoasă de pH-ul acesteia [12].

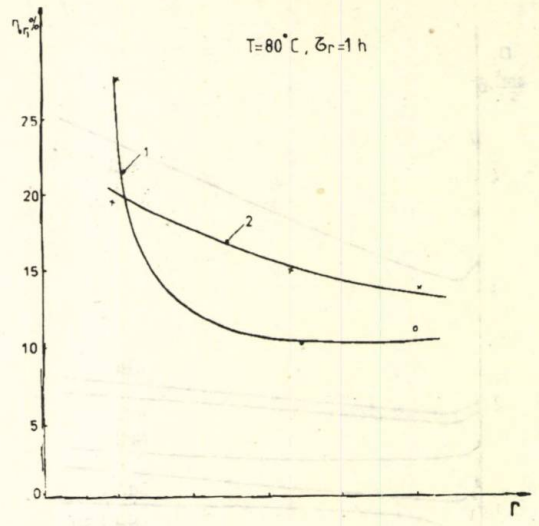


Fig.5. Dependenţa randamentului de reacţie de raportul molar:

1 - fracţiune granulometrică mică;2 - fracţiune granulometrică mare.

semnalată la randamente mici şi exces mare de sare de amoniu (fig.5, curba *1*), intensificare cauzată, probabil, de condiţii interfaciale speciale create la interfaţa particulelor.

În schimb, dependenţa viscozităţii filtratului, obţinut în urma separării masei de reacţie de excesul de sare de amoniu (fig.6, curba *1*) nu mai prezintă aceeaşi lege de dependenţă cu a randamentului de extracţie (fig.5, curba *1*), ceea ce sugerează faptul că, în acest caz, creşterea viscozităţii soluţiei s-ar datora şi altor ioni cu volum mare, rezultaţi în soluţie. Din analiza figurii 7 se constată că, la creşterea *p*H-ului mediului de reacţie, este favorizată solubilizarea hidroxidului de aluminiu sub formă de ioni de AlO_2^-, fapt care explică creşterea viscozităţii dinamice semnalate. La diametre mai mari (fig.6, curba 2), prin micşorarea substanţială a suprafeţei de contact, cantitatea de hidroxid de aluminiu obţinută se reduce substanţial şi, în consecinţă, fenomenul creşterii viscozităţii nu se mai repetă.

În finalul lucrării se analizează influenţa temperaturii mediului de reacţie asupra randamentului de extracţie a nichelului.

Reacţia dintre nichel şi sarea de amoniu este endotermă şi, în consecinţă, este favorizată de creşterea temperaturii de reacţie. Evoluţiile randamentului de extracţie cu temperatura, analizate în figura 8, sînt reprezentate de curbe cu maxim, ceea ce sugerează că peste reacţia propiu-zisă se suprapun şi alte fenomene defavorizate de creşterea temperaturii, în primul rînd desorbţia amoniacului, care este semnificativă la temperaturi mai mari de 70 - 80°C. Rezultatele prezentate în figura 8 demonstrează faptul că temperatura influenţează favorabil randamentul de extracţie, prezentînd un maxim în jurul valorii de 80°C. Se analizează comportarea a doi reactanţi - carbonat de amoniu (curba *1*) şi bicarbonat de amoniu (curba *2*) introduşi în reacţie în raport stoichiometric cu cantitatea de nichel din catalizator (curbele *a*) şi într-o cantitate dublă faţă de necesarul stoichiometric (curbele *b*). Se constată că, în ambele situaţii, rezultate mai bune se

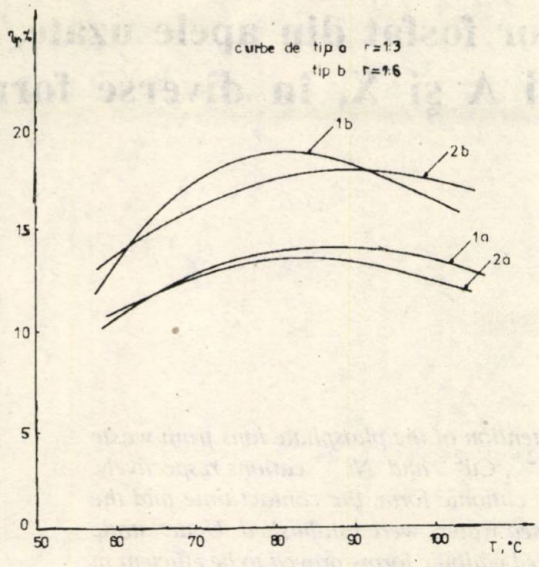


Fig.8. Dependenţa randamentului de extracţie a nichelului de temperatura mediului de reacţie:
1 - reactant carbonat de amoniu; 2 - reactant bicarbonat de amoniu

obţin atunci cînd este utilizat carbonatul de amoniu, care prezintă avantajul unui conţinut ridicat în amoniac faţă de bicarbonat şi al unei viteze de descompunere mai lente, care influenţează echilibrul ionic din soluţie şi, implicit, cîmpul de concentraţie din jurul particulei solide.

Concluzii

1. Recuperarea nichelului din catalizatori uzaţi, formaţi pe suport de γ - alumină prin schimb chimic, în mediu bazic, se poate realiza cu randamente acceptabile, în condiţii corespunzătoare granulometriei particulelor şi reactanţilor.

2. Se fundamentează teoretic dependenţa randamentului de recuperarea de dimensiunea particulelor de catalizator şi de condiţiile de operare.

3. Se evidenţiază interdependenţa dintre echilibrul ionic din faza lichidă, instabilitatea hidrodinamică a interfeţei solid - lichid, dimensiunea particulelor şi transferul de masă.

Notaţii

c - concentraţie, moli/l ;
D - coeficient de difuziune, m/s^2;
d - diametrul mediu al particulelor, m;
r - raport molar între reactanţi, moli nichel/moli carbonat de amoniu;
S - solubilitatea, g/l ;
t - temperatură, ^oC;
η_r - randamentul reacţiei;
η - viscozitate dinamică, cP;
σ - timp de reacţie, h.

Bibliografia

1. XXX Brevet F.O. 84612, 1984, C.A., 102, 1985, 117.272.
2. XXX Brevet R.O. 70780, 1980, C.A., 94, 1981, 181, 530 g.
3. XXX Brevet U.R.S.S. 442821, 1974.
4. SIRGIS, B.S. şi YOUSSELF, A.M., Fed.Technol. 13, nr.4, 1976, p.219.
5. XXX Brevet U.R.S.S. 1011237, 1983
6. XXX Brevet Japonez 7408491, 1974; C.A. 81, 1974, 29336 n.
7. XXX Brevet Franţa 2533588, 1984; C.A. 101, 1984, 76.222 m.
8. XXX Brevet Japonez 7721387, 1972; C.A., 78, 1973, 149966.
9. XXX Brevet R.O. 85578, 1984; C.A., 104, 1986, 21.585 m.
10. XXX Brevet R.O. 88269, 1986; C.A., 105, 1986, 197.843 t.
11. SHERWOOD, T., PIGFORD, R şi WILKE, C. "Mass Transfer", McGraw - Hill Chemical Engineering series, 1975, p.38.
12. PASCAL, P. "Nouveau traite de chimie minerale", VI, Masson et C-ie Editeurs, Paris 1961.

Intrat în redacţie: 21.XI.1990.

EVELINE POPOVICI
AURELIA VASILE
ANGELICA POPA
MIHAI CRUCEANU

Reţinerea ionilor fosfat din apele uzate, pe zeoliţi sintetici A şi X, în diverse forme cationice

C.Z.:628.543:661.8:661.183.6

The paper studies the possibility of the adsorption retention of the phosphate ions from waste waters, using A and X synthetic zeolites, as Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+} and Ni^{2+} cations respectively. Relations regarding the zeolite/waste water ratio, the cationic form, the contact time and the concentration of the phosphate ions from the analysed waters were established. Under static adsorption conditions, using 10g zeolite/1 L, the studied cationic forms proved to be efficient at a content lower than 80 mg P_2O_5/1L. The use of the Ca zeolites led to an increase of the retention degree of the phosphate ions proportional to the zeolite quantity added to the system and to the temperature, based on a chemisorption process. The retention of the phosphate ions from diluted solutions is based on a process of adsorption in cavities while the retention in concentrated solutions is based on a complex mechanism.

В работе изучается возможность удерживания путм адсорбции фосфатных ионов из сточных вод с использованием синтетических цеолитов типа A и X в катионных формах Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+} и соответственно Ni^{2+}. Установлены корреляции относительно соот ношения цеолит/ отработанная вода, катионной формы, времени контакта и концентрации фосфатных в анализируемых водах. Установлено, что в статических условиях адсорбции с использованием 10 г цеолита/ л изученные катионные формы эффективны при содержа нии P_2O_5 менее 80мг/л. Использование Ca - цеолитов привело к увеличнию степени удержи вания фосфатных ионов пропорционально количеству цеолита. В веднного в систему и температуре, на основе процесса хемосорбции. Механизм удерживания фосфатных ионов из растворов основан на процессе адсорбции в углублениях, в то время, как удерживание из концентрированных расворов основано на сложном механизме

Ionii fosfat prezenţi în apele uzate constituie un serios factor de poluare a mediului. Una din consecinţele deosebit de grave ale poluării declanşate de ionii fosfat o constituie eutrofizarea apelor, ca urmare a creşterii fertilităţii acestora prin aport de elemente nutritive, care favorizează proliferarea fitoplanctonului şi a plantelor acvatice.

Studiile întreprinse nu au conturat un adsorbant selectiv pentru reţinerea ionilor fosfat [1,2]. Recent, O l a h [3], bazat pe lucrările lui K o o n [4], a indicat posibilitatea micşorării concentraţiei de ioni fosfat din apele reziduale, folosind clinoptilolit modificat prin adaos de sulfat de aluminiu sau clorosulfonat de fier.

Dr. chim. EVELINE POPOVICI, dr. chim. AURELIA VASILE, dr. chim. ANGELICA POPA şi dr. ing. MIHAI CRUCEANU, Institutul Politehnic - Iaşi.Facultatea de Chimie Industrială.

Lucrarea studiază posibilitatea reţinerii prin adsorbţie, a ionilor fosfat din apele uzate utilizîndu-se zeoliţi sintetici de tip *A* şi *X*, în formele cationice Na^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}.

Se stabilesc corelaţii privind: raportul zeolit/apă uzată, forma cationică a acestuia, timpul de contact şi concentraţia ionilor fosfat din apele analizate.

Partea experimentală

Adsorbanţii zeolitici utilizaţi au fost sub formă de pulberi cu diametrul mediu al particulelor $2<\bar{d}<10\mu$. Formele cationice Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+} au fost preparate prin schimb ionic, la temperatura de 20°C, folosindu-se soluţii 0,1 N de azotaţi şi un raport solid/lichid = 1/10. Date referitoare la compoziţia chimică a acestora sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ZEOLIŢILOR UTILIZAŢI LA ADSORBŢIE

Zeolit	SiO_2/Al_2O_3	Mechiv.cation/g	Grad de schimb,%
NaA	2,0	7,0 Na^+	-
CuA	2,0	2,6 Cu^{2+} 4,4 Na^+	37
CaA	2,0	3,4 Ca^{2+} 3,6 Na^+	48
NiA	2,0	2,3 Ni^{2+} 4,7 Na^+	32
NaX	2,5	6,3 Na^+	-
CuX	2,5	2,4 Cu^{2+} 3,9 Na^+	38
CaX	2,5	3,1 Ca^{2+} 3,2 Na^+	49
NiX	2,5	2,2 Ni^{2+} 4,1 Na^+	35

Adsorbţia a fost realizată în condiţii statice la *p*H=6, la temperatua de 20°C şi, respectiv, 50°C. S-au utilizat soluţii de Na_2HPO_4 cu concentraţia cuprinsă între 10-80 mg P_2O_5/l. Zeoliţii au fost activaţi termic la 450°C, cu excepţia formelor Cu-zeolit, care au fost uscate în aer. Cantitatea de zeolit în mediu a fost cuprinsă între 5-20 g zeolit/l apă uzată, ceea ce corespunde la un raport solid/lichid de 1/200-1/50.

Determinarea concentraţiei în ioni fosfat s-a realizat prin metoda colorimetrică, care se bazează pe reacţia ionului fosfat cu molibdatul de amoniu, cu formare de fosfomolibdat de amoniu, care, prin reducere cu hidrochinonă şi sulfit de sodiu, trece în albastru de molibden.

Rezultate şi interpretări

Folosirea formelor cationice zeolitice de tip *A* şi tip *X*, în procesul de reţinere a ionilor fosfat din apele uzate, a urmărit în primul rînd stabilirea capacităţii de reţinere a ionilor fosfat pe suprafaţa zeoliţilor analizaţi. În acest scop, lucrîndu-se la 20°C, la un raport solid/lichid de 1/200 şi folosindu-se ape uzate cu 20 mg P_2O_5/l, s-a analizat variaţia capacităţii de reţinere a ionilor fosfat, funcţie de timpul de contact (fig.1a şi 1b).

Se relevă posibilitatea folosirii formelor cationice zeolitice tip *A* şi tip *X* pentru reţinerea ionilor fosfat. În condiţiile studiate, capacitatea de retenţie a ionilor fosfat, pentru ambele tipuri structurale zeolitice, variază în ordinea:

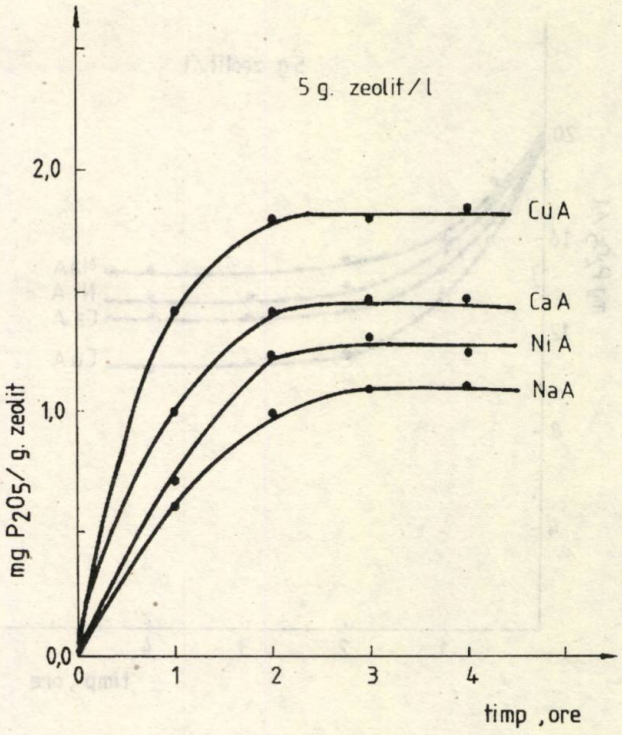
Na-*Ze* < Ni-*Ze* < Ca-*Ze* < Cu-*Ze*

De asemenea, se observă faptul că zeoliţii de tip X prezintă o eficienţă crescută faţă de cei NaA şi că echilibrul de adsorbţie se stabileşte după circa 2 h.

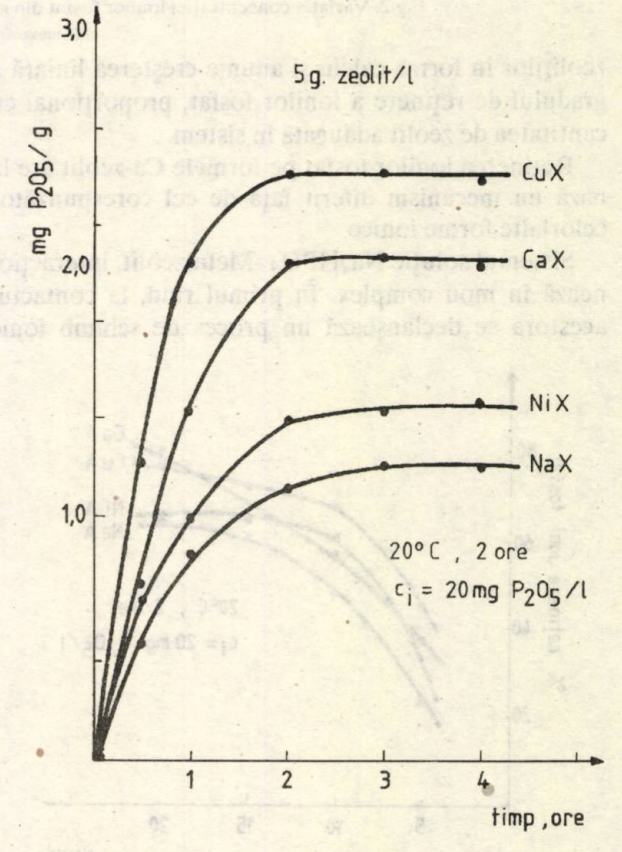
Eficienţa utilizării acestor zeoliţi în epurarea apelor uzate este arătată în figura 2.

În scopul obţinerii de date referitoare la influenţa raportului *S/L*, s-a urmărit variaţia gradului de reţinere (%) a ionilor fosfat din apele uzate, în condiţiile în care s-a menţinut la valoare constantă, timpul de contact 2 h şi concentraţia iniţială a apelor uzate de 20 mg P_2O_5/l şi s-a variat raportul zeolit/apă uzată, în limitele 1/200 - 1/50 (fig.3).

Rezultatele experimentale din figura 3 relevă comportarea deosebită remarcată în cazul utilizării



a



b

Fig.1. Variaţia capacităţii de retenţie a ionilor fosfat în funcţie de timpul de contact:
a) forme cationice zeolitice tip A; b) forme cationice zeolitice tip X.

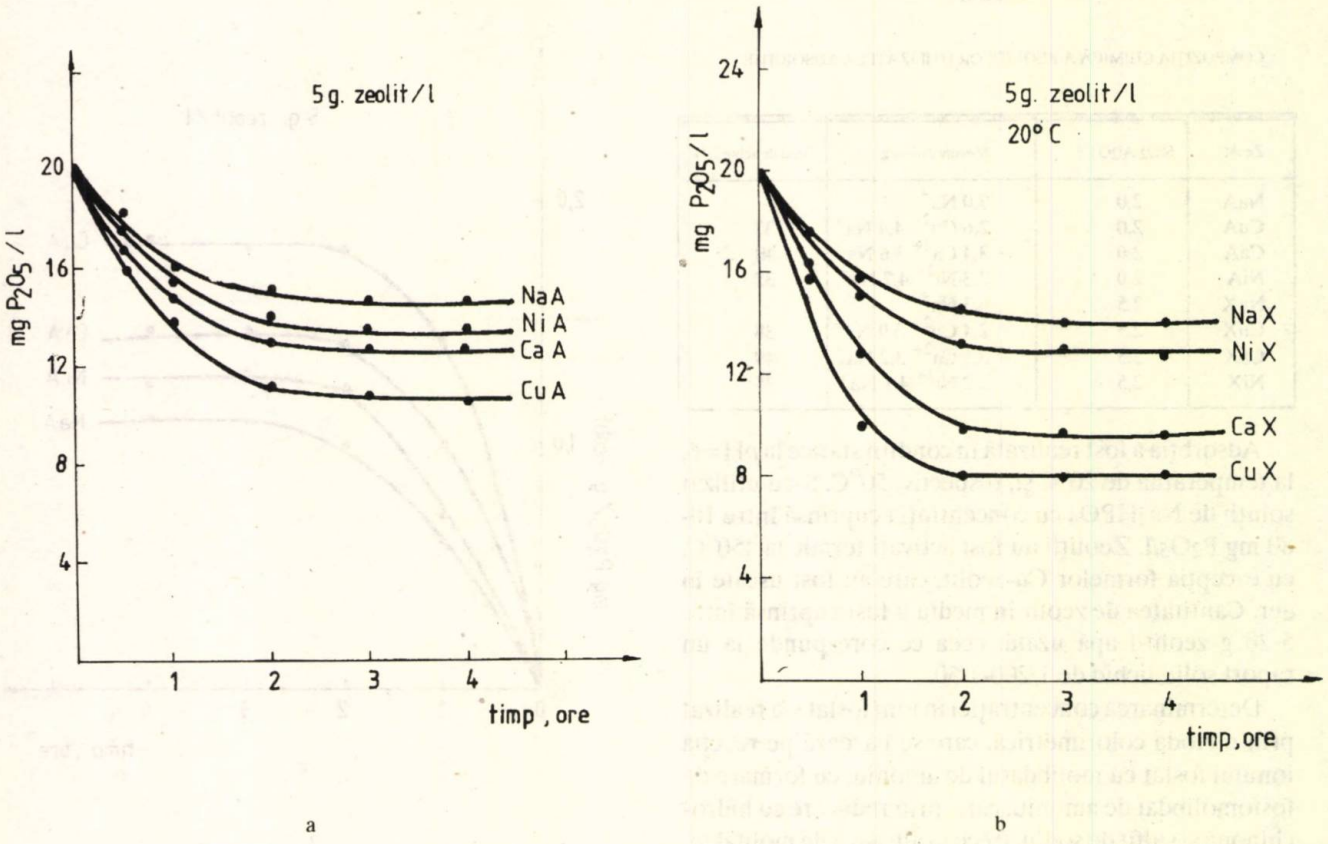


Fig.2. Variaţia concentraţiei ionilor fosfat din apele uzate, în funcţie de timpul de contact (S/L = 1/200):
a) forme zeolitice tip A; b) forme zeolitice tip X.

zeoliţilor în forma calciu şi anume creşterea liniară a gradului de reţinere a ionilor fosfat, proporţional cu cantitatea de zeolit adăugată în sistem.

Reţinerea ionilor fosfat pe formele Ca-zeolit are la bază un mecanism diferit faţă de cel corespunzător celorlalte forme ionice.

Sistemul soluţie Na_2HPO_4 -Metalzeolit, interacţionează în mod complex. În primul rînd, la contactul acestora se declanşează un proces de schimb ionic $xNa^+ \rightleftharpoons Me^{x+}$ cu viteză variabilă în funcţie de natura carcasei şi a cationului de schimb.

În acelaşi timp, ionii fosfat ajunşi prin difuziune în cavităţile mari ale zeolitului interacţionează cu carcasa, adsorbindu-se pe centrii activi. Totodată ionii fosfat interacţionează şi cu cationul propriu al zeolitului analizat existînd posibilitatea unei chemosorbţii şi, respectiv, a formării unor substanţe inbsolubile, în cazul ionilor de calciu.

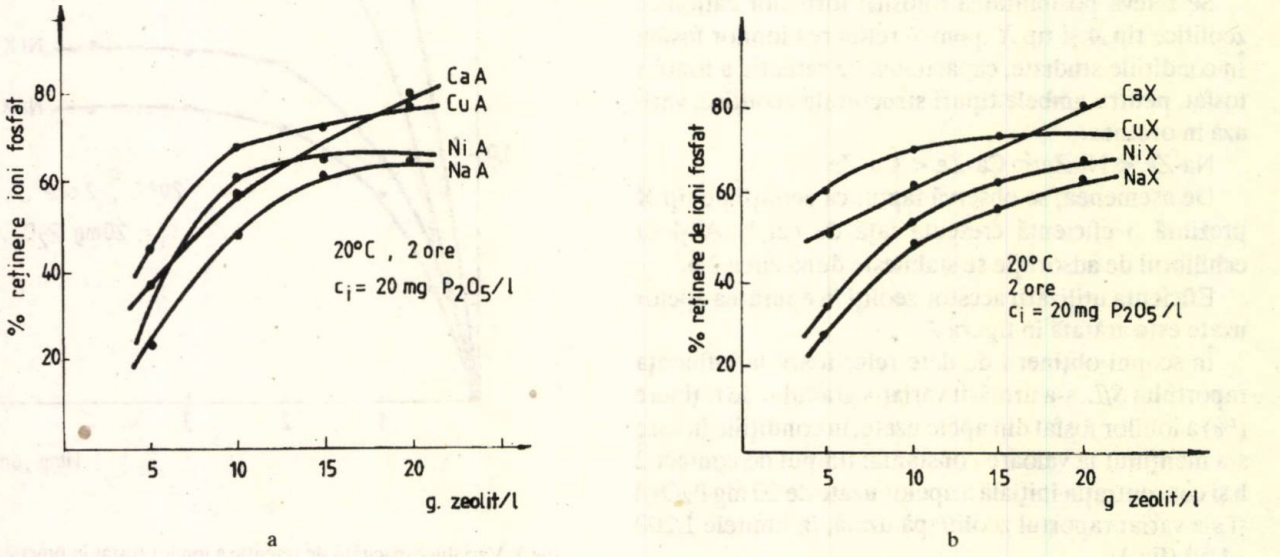


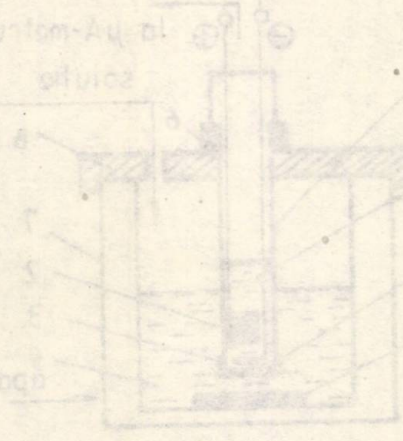
Fig.3. Variaţia gradului de reţinere (%) a ionilor fosfat, funcţie de valoarea raportului S/L:
a) zeoliţi tip A; b) zeoliţi tip X.

În vederea verificării acestei ipoteze, s-au efectuat determinări de adsorbţie la temperatura de 50°C. S-a constatat că în cazul ambelor structuri, tip *A* şi *X*, în formele cationice Na, Ni, Ca, creşterea temperaturii nu influenţează semnificativ valoarea cantităţii de ioni fosfat reţinută. În cazul zeoliţilor în formă calciu, utilizînd $S/L = 1/200$ şi o concentraţie iniţială de 20 mg P_2O_5/l, după 2 h de contact s-a observat o creştere cu 14% a capacităţii de reţinere, fapt ce subliniază existenţa unui proces de chemosorbţie.

Studiindu-se procesul de adsorbţie într-un domeniu mai larg al concentraţiilor iniţiale, 10-80 mg P_2O_5/l, s-a constatat că valoarea capacităţii de adsorbtie a ionilor fosfat este continuu crescătoare în cazul utilizării formei Ca-zeolit, în timp ce în cazul celorlalte forme cationice, se înregistrează un palier.

Totuşi, folosind soluţii concentrate Na_2HPO_4 - 1 M, valorile capacităţii de adsorbţie sînt de acelaşi ordin de mărime, ceea ce subliniază faptul că la concentraţii mari traficul ionic în canalele zeoliţilor este stînjenit, prin formarea unor agregate, care în structurile tip *A* şi *X*, blochează porii de intrare în cavităţi, adsorbţia realizîndu-se iniţial în cavităţi, apoi numai pe suprafaţa exterioară.

Acest mecanism explică, în general, şi valorile scăzute ale capacităţii de adsorbţie a ionilor fosfat pe zeoliţii de tip *A* şi *X*.



Concluzii

În această lucrare se studiază posibilitatea reţinerii ionilor fosfat pe zeoliţi sintetici tip *A* şi *X*, în formele cationice Na^+, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}.

În condiţii statice de adsorbţie, folosind 10 g de zeolit/l, aceste forme cationice sînt eficace la un conţinut mai mic de 80 mg P_2O_5/l.

Utilizarea Ca-zeoliţilor duce la o creştere a gradului de reţinere a ionilor fosfat proporţională cu cantitatea de zeolit adăugată în sistem şi cu temperatura, pe baza unui proces de chemosorbţie.

Mecanismul de reţinere a ionilor fosfat din soluţii diluate are la bază reţinerea lor în cavităţile de adsorbţie, pe cînd reţinerea din soluţii concentrate are la bază un mecanism complex.

Bibliografie

1. BRECK, D.N., "Zeolite Molecular Sieve", Willey New York, 1974, p.589.
2. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BÎLBĂ, N., VASILE, A. şi NAUM, N., "Site moleculare zeolitice", Ed.Enciclopedică-Bucureşti, 1987.
3. OLAH, J. şi PAPP, J., "International Conference on the Occurence, Properties and Utilization of Natural Zeolities", Budapesta, Ungaria, 43, 1985.
4. KOON, J.H. şi KAUFNAM, W.J., J.Wat.Pollut.Control Fed, 47, nr.3, 1975, p.448.
5. GOTO, Y., OTSUKA, N., "International Sympozion", Japonia, Tokyo, 1987.

Intrat în redacţie: 28 III 1990

FLORICICA MATEI
VIORICA PARASCHIVESCU
GHEORGHE IONESCU

Aspecte privind utilizarea unui senzor electrochimic pentru oxigen în determinarea cinetică a cobaltului

C.Z.:543.25:546.21:546.73

A comparative kinetic-analytic study of the gallic acid/oxygen/cobalt and sulphites/oxygen/cobalt reactions, starting from former experimental data, is presented. The development of the reactions in time was studied by measuring the signal of an electrochemical sensor for oxygen. The interpretation of this signal by adequate methods led to the setting up of the following: optium pH values; optimum concentrations of the gallic acid and sulphite reductive agents; curves and kinetic equations; linear calibration diagrams, their equations and the concentration ranges for the Co^{2+} ion analysis by the kinetic method.

Используя ранее опубликованные экспериментальные данные представлают сравнительное кинетико - аналитическое изучение реакций галловая кислота/ кислород/ кобальт и сульфиты/ кислород/ кобальт. За протеканием реакций во времени следили путём измерения сигнала электо химического сенсора кислорода. Путём интерпретирования этого сигнала соответствующими методами были установлены: оптимальные концентрации востанови телей - галловой кислоты и сульфита; кинетические кривые и уравнения ; линейные калибровочные диаграммы, их уравнения и области концентраций для анализа иона Co^{2+} кинетическим способом.

La 25°C şi o atmosferă, apa distilată conţine, la saturaţie, $2{,}36.10^{-4}$ mol(O_2)/l [1]. Acesta poate reacţiona cu viteză măsurabilă, cu reducători ca acid galic (AG) [2] şi sulfiţi [3]. Ionul Co^{2+} constituie un catalizator al acestor reacţii de oxido-reducere şi poate fi analizat, datorită acestei proprietăţi, prin metoda cinetică.

În această lucrare sînt prezentate date cinetico-analitice comparative pentru reacţiile AG/O_2/Co^{2+} şi SO_3^{2-} / O_2 / Co^{2+}, privind: *p*H optim, concentraţiile optime pentru AG şi SO_3^{2-}, domeniul de concentraţie în care ionul Co^{2+} poate fi analizat, precum şi ecuaţiile cinetice şi de etalonare.

Desfăşurarea în timp a reacţiilor a fost urmărită cu un senzor electrochimic pentru oxigen.

Partea experimentală

Experimentele au fost conduse la 25°C, utilizîndu-se un volum al mediilor de reacţie de 25 cm^3.

Conf. dr. ing. FLORICA MATEI, chim. VIORICA PARASCHIVESCU şi conf. dr. ing. GHEORGHE IONESCU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

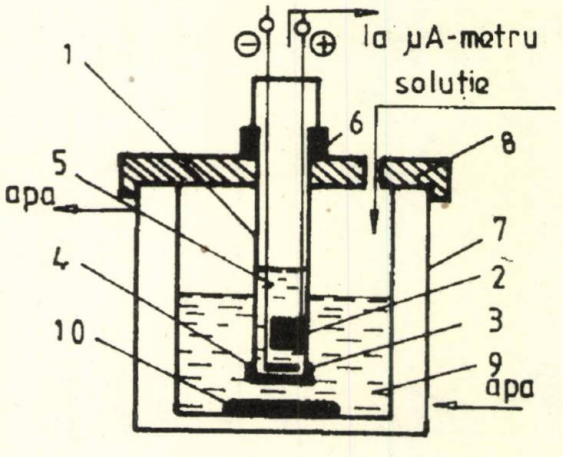


Fig.1. Celulă termostatată:
1 - senzor; 2 - anod de Pb; 3 - catod de Ag; 4 - membrană; 5 - soluţie 0,1 M NaOH; 6 - mufă; 7 - celulă cu pereţi dubli; 8 - capac din plexiglas; 9 - amestec de reacţie; 10 - agitator magnetic.

Aparatura: Celula de reacţie este prezentată în figura 1.

Senzorul electrochimic pentru oxigen (tip LCCA, livrat de Laboratorul de Cercetări în Chimie Analitică, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca) este constituit dintr-un anod de plumb şi un catod de argint, imersaţi într-o soluţie de electrolit din NaOH 0,1 M.

FLORICICA MATEI
VIORICA PARASCHIVESCU
GHEORGHE IONESCU

Aspecte privind utilizarea unui senzor electrochimic pentru oxigen în determinarea cinetică a cobaltului

C.Z.:543.25:546.21:546.73

A comparative kinetic-analytic study of the gallic acid/oxygen/cobalt and sulphites/oxygen/cobalt reactions, starting from former experimental data, is presented. The development of the reactions in time was studied by measuring the signal of an electrochemical sensor for oxygen. The interpretation of this signal by adequate methods led to the setting up of the following: optium pH values; optimum concentrations of the gallic acid and sulphite reductive agents; curves and kinetic equations; linear calibration diagrams, their equations and the concentration ranges for the Co^{2+} ion analysis by the kinetic method.

Используя ранее опубликованные экспериментальные данные представлают сравнительное кинетико - аналитическое изучение реакций галловая кислота/ кислород/ кобальт и сульфиты/ кислород/ кобальт. За протеканием реакций во времени следили путём измерения сигнала электо химического сенсора кислорода. Путём интерпретирования этого сигнала соответствующими методами были установлены: оптимальные концентрации востанови телей - галловой кислоты и сульфита; кинетические кривые и уравнения ; линейные калибровочные диаграммы, их уравнения и области концентраций для анализа иона Co^{2+} кинетическим способом.

La 25°C şi o atmosferă, apa distilată conţine, la saturaţie, $2{,}36.10^{-4}$ mol(O_2)/l [1]. Acesta poate reacţiona cu viteză măsurabilă, cu reducători ca acid galic (AG) [2] şi sulfiţi [3]. Ionul Co^{2+} constituie un catalizator al acestor reacţii de oxido-reducere şi poate fi analizat, datorită acestei proprietăţi, prin metoda cinetică.

În această lucrare sînt prezentate date cinetico-analitice comparative pentru reacţiile AG/O_2/Co^{2+} şi SO_3^{2-} / O_2 / Co^{2+}, privind: *p*H optim, concentraţiile optime pentru AG şi SO_3^{2-}, domeniul de concentraţie în care ionul Co^{2+} poate fi analizat, precum şi ecuaţiile cinetice şi de etalonare.

Desfăşurarea în timp a reacţiilor a fost urmărită cu un senzor electrochimic pentru oxigen.

Partea experimentală

Experimentele au fost conduse la 25°C, utilizîndu-se un volum al mediilor de reacţie de 25 cm^3.

Conf. dr. ing. FLORICA MATEI, chim. VIORICA PARASCHIVESCU şi conf. dr. ing. GHEORGHE IONESCU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

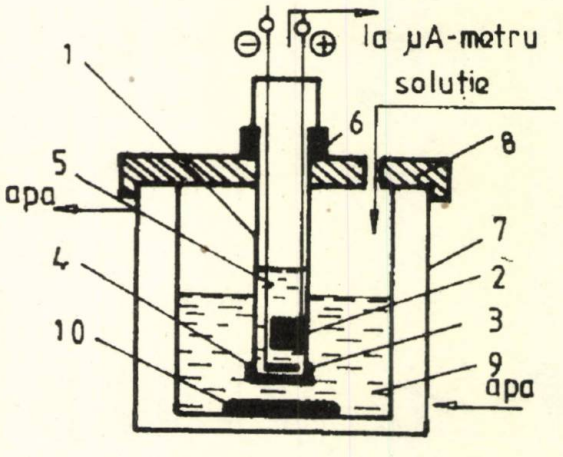


Fig.1. Celulă termostatată:
1 - senzor; 2 - anod de Pb; 3 - catod de Ag; 4 - membrană; 5 - soluţie 0,1 M NaOH; 6 - mufă; 7 - celulă cu pereţi dubli; 8 - capac din plexiglas; 9 - amestec de reacţie; 10 - agitator magnetic.

Aparatura: Celula de reacţie este prezentată în figura 1.

Senzorul electrochimic pentru oxigen (tip LCCA, livrat de Laboratorul de Cercetări în Chimie Analitică, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca) este constituit dintr-un anod de plumb şi un catod de argint, imersaţi într-o soluţie de electrolit din NaOH 0,1 M.

Contactul dintre senzor şi mediul de reacţie este realizat printr-o membrană de polietilenă care s-a dovedit permeabilă pentru oxigen [4,5]. Semnalul senzorului a fost măsurat cu un microampermetru de 40 μA, avînd o scală uniformă de 140 diviziuni. Pentru măsurarea *p*H s-a utilizat un *p*H-metru tip Radiometer Copenhagen 22, cu electrozi sticlă-calomel.

Reactivi: Soluţiile stoc au fost preparate din reactivi p.a. Concentraţiile iniţiale au fost: $c_o(AG) = 10^{-2}$ M; $c_o(SO_3^{2-}) = 2{,}4.10^{-2}$ M; $c_o(Co^{2+}) = 10^{-2}$ M; $c_o(NaOH) = 0{,}1$ M; $c_o(BNa) = 0{,}2$ M, (BNa=borat de sodiu). S-a utilizat apă bidistilată, liberă de substanţe organice.

Metoda de lucru: În amestecuri de reacţie conţinînd oxigen dizolvat, reducător, catalizator şi tampon cu diverse valori de *p*H, termostatate la temperatura specificată, a fost măsurat semnalul senzorului (X), exprimat în diviziuni ale scalei microampermetrului. Aceeaşi mărime s-a determinat şi pentru senzor în aer (X_0). Pentru interpretarea datelor experimentale s-a folosit fie mărimea X, fie diferenţa $\Delta X = X_o - X$, care depind de timpul de reacţie şi de parametri menţionaţi pentru studiu.

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale primare au fost comunicate în lucrările [2,3].

Influenţa pH: Viteza ambelor reacţii s-a dovedit a fi influenţată sensibil de *p*H-ul mediului de reacţie (fig.2 şi fig.3).

Pentru acidul galic această dependenţă se explică prin faptul că este polifuncţional şi prezintă mai multe trepte de disociere electrolitică [6]. Comportarea este caracteristică şi altor reducători polifuncţionali în reacţiile de oxidare în prezenţa Co^{2+} [7]. Rezultă ca *p*H optim valorile: 10,1 pentru reacţia $AG/O_2/Co^{2+}$ şi 8,25 pentru reacţia $SO_3^{2-}/O_2/Co^{2+}$. Valoare mai mică pentru ultima reacţie se poate explica dacă se are în vedere că echilibrul:

$$SO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + 2H_2O,$$

este deplasat spre stînga.

Influenţa concentraţiei reducătorului: Deoarece concentraţia oxigenului, în momentul iniţial, reprezintă o constantă, fiind determinată de solubilitatea sa în mediul de reacţie, viteza de reacţie se poate modifica sensibil prin modificarea concentraţiei iniţiale a reducătorului. În figura 4 şi figura 5 sînt prezentate diagramele de influenţă a concentraţiei acestuia.

Se constată că pentru acidul galic, domeniul optim de concentraţie este $(1{,}6 - 2).10^{-3}$ M, deci foarte îngust. O asemenea influenţă se poate explica prin creşterea concentraţiei AG în mediul de reacţie, *p*H-ul scade sub valoarea optimă, deoarece soluţia este suficient de acidă (de exemplu, pentru $c = 10^{-2}$ M, *p*H=3). Pentru SO_3^{2-}, influenţa concentraţiei este mai compli-

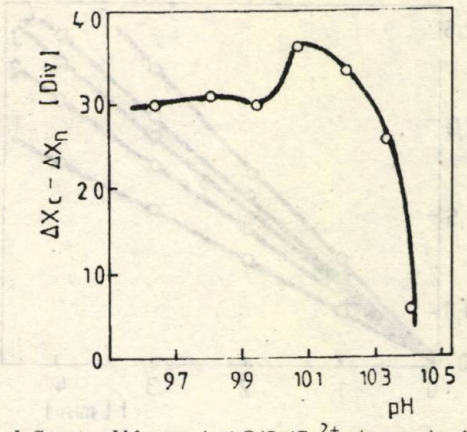


Fig.2. Influenţa pH în reacţia $AG/O_2/Co^{2+}$: timp optim de răspuns 3,5 min; $c(AG) = 1{,}6.10^{-3}$ M; $c(Co^{2+}) = 2.10^{-6}$ M; $\Delta X_m = X_o - X$ pentru reacţia necatalizată; $\Delta X_c = X_o - X$ pentru reacţia catalizată.

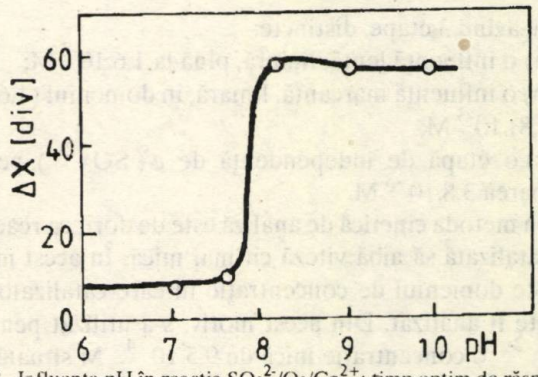


Fig.3. Influenţa pH în reacţia $SO_3^{2-}/O_2/Co^{2+}$: timp optim de răspuns 5 min; $c(SO_3^{2-}) = 9{,}5.10^{-4}$ M; $c(Co^{2+}) = 4.10^{-7}$ M; $\Delta X_c = X_o - X$ pentru reacţia catalizată.

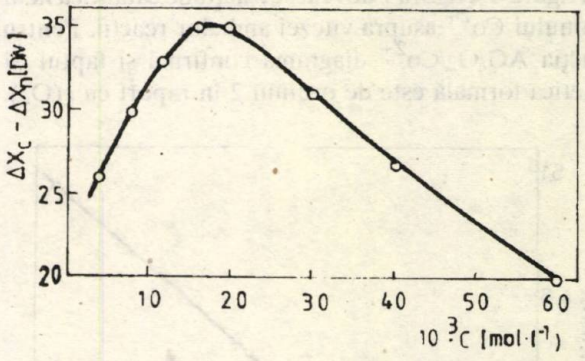


Fig.4. Influenţa concentraţiei AG în reacţia $AG/O_2/Co^{2+}$: pH=10,1; $c(Co^{2+}) = 2.10^{-6}$ M; timp optim de răspuns 3,5 min.

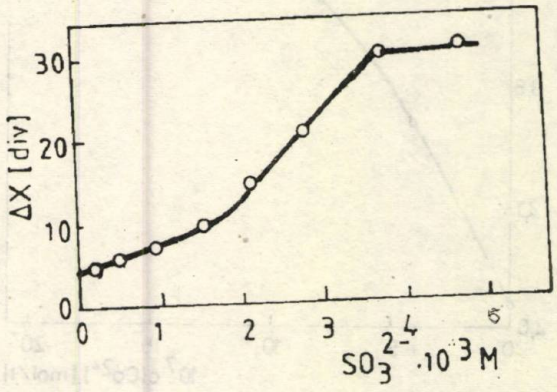


Fig.5. Influenţa concentraţiei SO_3^{2-} în reacţia $SO_3^{2-}/O_2/Co^{2+}$: pH=8,25; $c(Co^{2+}) = 1.10^{-7}$ M; timp optim de răspuns 5 min.

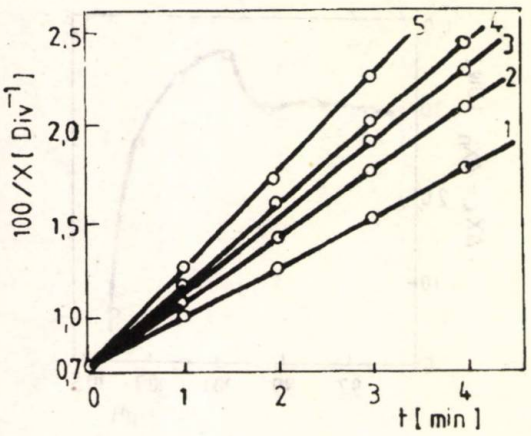


Fig.6. Verificarea ecuației cinetice (1): pH=10,1; c(AG)=1,6.10^{-3} M; 10^{7}.c(Co^{2+})=0, (1); 4, (2); 8, (3); 12, (4); 20 M. (5).

cată, avînd 3 etape distincte:

a) o influență lentă, liniară, pînă la 1,6.10^{-3} M;

b) o influență marcantă, liniară, în domeniul (1,6 — —3,8).10^{-3} M;

c) o etapă de independență de c (SO_3^{2-}), peste valoarea 3,8.10^{-3} M.

În metoda cinetică de analiză este de dorit ca reacția necatalizată să aibă viteză cît mai mică. În acest mod crește domeniul de concentrație în care catalizatorul poate fi analizat. Din acest motiv, s-a utilizat pentru SO_3^{2-} o concentrație mică de 9,5.10^{-4} M situată în etapa (a), de influență lentă a acestui parametru.

Influența concentrației catalizatorului: Diagramele din figura 6 și figura 7 dovedesc o acțiune catalitică netă a ionului Co^{2+},asupra vitezei ambelor reacții. Pentru reacția AG/O$_2$/Co^{2+} diagrama confirmă și faptul că cinetica formală este de ordinul 2 în raport cu c(O$_2$).

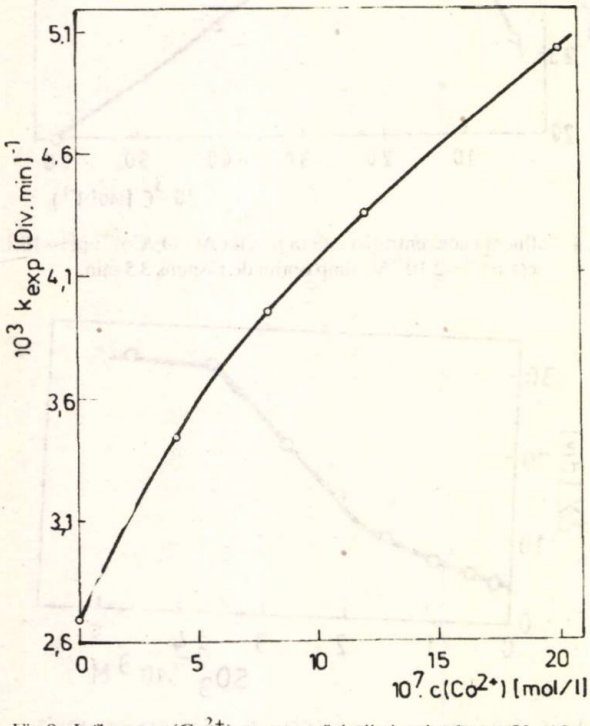


Fig.8. Influența c(Co^{2+}) asupra mărimii cinetice k_{exp}: pH=10,1; c(AG)=1,6.10^{-3} M; 10^{7}.c(Co^{2+})=0; 4; 8; 12; 20 M.

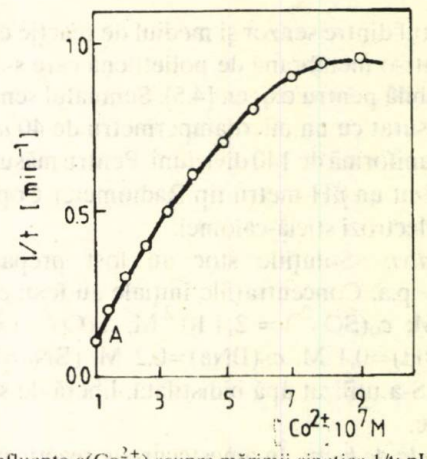


Fig.7. Influența c(Co^{2+}) asupra mărimii cinetice 1/t: pH=8,25; c(SO$_3^{2-}$)=9,5.10^{-4} M; ΔX=50 Div.=const.

Aceasta se explică prin modificarea neînsemnată a c(AG) în decurs de 4 min, comparativ cu c(O$_2$). Ecuația cinetică, în termeni de semnalul X măsurat, este de forma:

$$1/X = 1/X_0 + k_{exp}.t \qquad (1)$$

Ecuația (1) poate fi utilizată pentru calculul mărimii cinetice k_{exp} care depinde de c(Co^{2+}). O asemenea dependență poate constitui diagrama de etalonare necesară pentru analiza cinetică a Co^{2+}, prin reacția indicator AG/O$_2$/Co^{2+}. Pentru reacția SO_3^{2-}/ /O$_2$/Co^{2+}, utilizîndu-se metoda de interpretare a semnalului constant (ΔX=const.), [8], mărimea cinetică 1/t, care este proporțională cu viteza de reacție, depinde de c(Co^{2+}), după o funcție relativ complicată. Aceasta se explică prin faptul că decurg simultan mai multe procese, dintre care mai importante sînt: reacțiile de

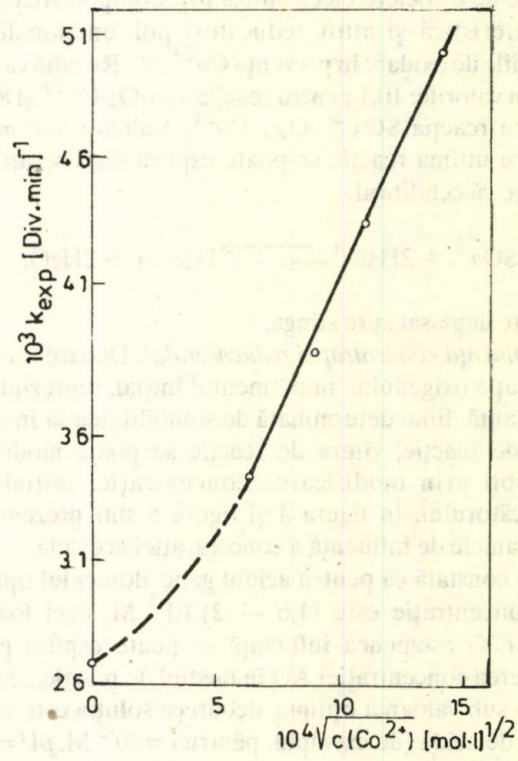


Fig.9. Diagramă de etalonare k_{exp}-[c(Co^{2+})]$^{1/2}$ liniară.

semicelulă din senzorul electrochimic, reacţia de oxido-reducere SO_3^{2-} /O 2(gaz) şi difuziunea oxigenului prin membrană. În general, reacţiile electrochimice sînt mai rapide comparativ cu celelate două procese.

În cazul concentraţiilor mici de Co^{2+}, reacţia SO_3^{2-}/ /O_2 este lentă faţă de difuziunea oxigenului prin membrană şi constituie stadiul determinant al vitezei globale (fig.7, ramura *AB*). La concentraţii mari ale catalizatorului, reacţia SO_3^{2-} /O_2 este rapidă comparativ cu difuziunea oxigenului şi viteza globală devine practic independentă de $c(Co^{2+})$, (fig.7, ramura *CD*). Ramura *BC* a funcţiei corespunde domeniului de tranziţie, în care cele două procese au viteze comparabile.

O influenţă similară a catalizatorului se observă şi în cazul reacţiei AG/O_2/Co^{2+} (fig.8).

Diagramele de etalonare (fig.7 şi 8), avînd în abscisă variabila $c(Co^{2+})$, nu sînt liniare. Din acest motiv s-a schimbat această variabilă cu $[c(Co^{2+})]^{1/2}$, în raport cu care mărimile cinetice $1/t$ şi k_{exp} variază liniar pe domenii mai largi de concentraţie a catalizatorului: (1 — 7).10^{-7} M pentru reacţia SO_3^{2-} / O_2/Co^{2+} şi, respectiv, (4 — 20).10^{-7} M (fig.9) pentru reacţia AG/O_2/Co^{2+}.

Ecuaţiile acestor porţiuni liniare sînt:

$$1/t = -0{,}807 + 1{,}017.[10^7.c(Co^{2+})]^{1/2}, \text{min}^{-1}; \quad (2)$$
(pentru reacţia SO_3^{2-} / O_2/Co^{2+}).

$$10^3.k_{exp} = 2{,}05 + 2{,}107.10^3[c(Co^{2+})]^{1/2},$$
$$[\text{Div.min}]^{-1};(\text{pentru reacţia AG}/O_2/Co^{2+}) \quad (3)$$

Concluzii

1.Pentru reacţia AG/O_2/Co^{2+}, condiţiile optime sînt: $pH = 10{,}1$, $c(AG) = (1{,}6 — 2).10^{-3}$ M, iar domeniul de concentraţie a catalizatorului (2 — 25).10^{-7} M, dacă se renunţă la diagrama strict liniară.

2. Pentru reacţia SO_3^{2-} /O_2/Co^{2+}, condiţiile optime sînt: $pH = 8{,}25$, $c(SO_3^{2-}) \leq 1{,}6.10^{-3}$ M, iar domeniul de concentraţie a catalizatorului (1 — 7).10^{-3} M.

3. Din punct de vedere cinetic, viteza procesului global este determinată de concurenţa vitezelor reacţiilor chimice şi a fenomenelor fizice care au loc în senzorul electrochimic utilizat; aceasta explică faptul că mărimile cinetice k_{exp} şi $1/t$ nu sînt liniare în raport cu concentraţia catalizatorului.

4. Senzorul electrochimic utilizat are timpi de răspuns mici, convenabili pentru o analiză rapidă a Co^{2+} prin metoda cinetică, cu reacţiile indicator propuse.

Bibliografie

1. xxx. Manualul inginerului Chimist, 2, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1954, p.1 224.
2. IONESCU, G., MATEI, F. şi DUCA, A., Revue Roumaine de Chimie, 23, nr.11-12, 1978, p.1 611.
3. DUCA, A., MATEI, F. şi IONESCU, G., Talanta, 27, 1980, p.917.
4. HERSCH, P.A., Anal.Chem., 32, 1960, p.1 030.
5. ROSS, J.W., RISEMAN, J.H. şi KRUGER, J.A., J.Pure Appl.Chem., 36, 1973, p.473.
6. BOGNAR, J., Mikrochim.Acta, 6, 1961, p.901.
7. IONESCU, G., DUCA, A. şi MATEI, F., Mikrochim. Acta, I, 1980, p.329.
8. MARK, B.H.Jr. şi RECHNITZ, A.G., Kinetics in Analytical Chemistry, Interscience, New-York, 1968.

Intrat în redacţie:1.XI. 1989

brevete

PROCEDEU PENTRU TRATAREA LICHIDULUI DE CULTURĂ REZULTAT DIN BIOSINTEZA ERITROMICINEI

Brevet RO nr.98 942

Invenţia se referă la un procedeu de filtrare a lichidului de cultura eritromicinei tratat cu sulfat de zinc la temperatura de 60°C, urmată de spălarea micelului în timpul filtrării cu apă caldă cu temperatura de 45-50°C.

Cerere de brevete nr.: 131 360
Data de înregistrare: 28.12.1987
Data eliberare brevet:30.05.1990
Int.Cl.[4]: C 12 P 19/62

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Centrul de Cercetări Antibiotice, Iaşi

PROCEDEU DE OBŢINERE A CĂRBUNELUI ACTIV

Brevet RO nr. 98 948

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a cărbunelui activ din fructele arborelui Aesculus hippocastanum. Procedeul constă în concasarea fructelor uscate, urmstă de devolatilizare în absenţa aerului, sortarea particulelor, activarea acestora pe cuptoare statice, pe cuptoare rotative sau în cuptoare cu pat fluidizat. Cărbunele activ obţinut are o foarte bună rezistenţă mecanică, indice de iod 850-1150 mg 12/g, suprafaţă specifică (HST) 850-1200 m^2/g, densitate minimă 350 kg/m^3, indice faţă de albastru de metilen 10-24.

Cerere de brevet nr.1: 132 667
Data de înregistrare: 21.03.1988
Data eliberare brevet: 30.05.1990
Int.Cl.[4]: C 01 B 31/08

Solicitant, Titular: Întreprinderea de Prelucrat Mase Plastice, Buzău

LIVIU IONIŢĂ
IOSIF NAGY
OVIDIU MUNTEAN

Modelarea reactoarelor gaz-lichid cu umplutură udată

II. Soluţionarea modelului matematic

C.Z.:66.023.23:681.5.015

For the solving of the mathematical model equations deduced in the first section of this paper, a general calculation programme based on a Runge-Kutta IV order integration method was developed. Special attention was payed to the parameters of the model, critically analysing the correlations proposed in the technical literature. The model and the solving method were exemplified by the carbon dioxide absorption in hot potassium carbonate solutions activated with arsenic white.

Для решения уравнений математической модели, выведенных в первой части работы раз работана обшая программа расчёта основанная на методе интегрирования Рунге - Кутта четвёртого порядка. Особое внимание уделено параметрам модели причём проведён критический анализ предложенных в литературе корреляций. В качестве примера модели и способа решения использован случай абсорбции диоксида углерода в горячих растворах карбоната калия, активированных триоксидом мышьяка.

În partea I a acestei lucrări [1] a fost dedus un model general al reactoarelor gaz-lichid cu umplutura udată pentru o reacţie ireversibilă descrisă de stoichiometria:

$$A_{(G)} + bB_{(L)} \rightarrow rR_{(L)} \qquad (I)$$

În această lucrare modelul dedus este particularizat pentru cazul concret al absorbţiei CO_2 în soluţii fierbinţi de K_2CO_3 ($KHCO_3$) activate cu trioxid de arsen. Tabelul 1 prezintă ecuaţiile modelului pentru cazul amintit. Reacţia care are loc în reactor are stoichiometria globală:

$$CO_{2(G)} + K_2CO_{3(L)} + H_2O_{(L)} \rightleftarrows 2KHCO_{3(L)} \qquad (II)$$

Ipotezele în care s-au dedus ecuaţiile modelului sînt:

- regim staţionar de funcţionare;
- circulaţia fazelor în reactor se realizează în contracurent şi este considerată ideală cu deplasare;
- regimul termic de operare este adiabat;
- faza gazoasă conţine un singur component A (CO_2) solubil în faza lichidă în care se află reactantul B (K_2CO_3) cu care acesta reacţionează: restul componenţilor gazoşi se consideră inerţi (I):
- componentul B (K_2CO_3) nu se vaporizează la temperatura din reactor, dar solventul S (H_2O) se consideră repartizat între cele două faze.

I. Soluţionarea modelului matematic. Programul de calcul

Pentru calculul înălţimii stratului de umplutură, precum şi a variaţiei principalelor mărimi cu înălţimea umpluturii (temperaturile şi debitele celor două faze în contact, compoziţiile gazului şi lichidului) este necesară soluţionarea sistemului de ecuaţii diferenţiale de ordinul I prezentat în tabelul 1.

Integrarea se face numeric utilizîndu-se metoda Runge-Kutta de ordinul IV. În acest sens s-a realizat un program în limbajul FORTRAN IV, a cărui schemă logică este prezentată în figura 1.

Programul de calcul este alcătuit dintr-un program principal care coordonează întregul mers al calculelor şi dintr-o serie de subprograme utilizator de tip SUBROUTINE şi FUNCTION care îndeplinesc funcţiuni specializate.

Algoritmul de lucru cuprinde următoarele etape:

1) se furnizează programului de calcul datele iniţiale de proiectare;

2) se realizează un bilanţ de masă şi termic pe întregul reactor pentru calculul parametrilor necunoscuţi la intrarea/ieşirea în/din reactor;

3) se analizează regimul hidrodinamic din reactor.

Ing. LIVIU IONIŢĂ, Centrul de Calcul al Departamentului Industriei Chimie şi Petrochimice - Bucureşti.
Ing. IOSIF NAGY şi prof. dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Poli... - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Tabelul 1

ECUAŢIILE MODELULUI MATEMATIC

Nr.crt.	Ecuaţia
1	$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{1}{D_{MI}} v_{PA} a_V S$
2	$\frac{dY_S}{dz} = \pm \frac{1}{D_{MI}} N_S a_V S$ (+ pentru condensare) (– pentru vaporizarea)
3	$\frac{dD_{MG}}{dz} = D_{MI}\left(\frac{dY_A}{dz} + \frac{dY_S}{dz}\right)$
4	$\frac{dD_{ML}}{dz} = \frac{M_G}{M_L}\frac{dD_{MG}}{dz}$
5	$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1}{D_{MI}(c_I + Y_A c_A + Y_S c_S)}\{-\alpha_G (T_G - T_i) a_V S - c_L (T_I - T_O)\frac{dD_{MI}}{dz} - D_{MI}[c_A (T_G - T_O) + \lambda_A]\frac{dYA}{dz} - D_{MI}[c_S (T_G - T_O) + \lambda_S]\frac{dYS}{dz}\}$
6	$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{D_{ML} c_L}[-\alpha_L (T_i - T_L) a_V S - c_L (T_L - T_O)\frac{dD_{ML}}{dz} - (-\Delta H_{RA}) v_{PA} a_V S]$
7	$\frac{dc_B}{dz} = \frac{\rho_L}{M_L D_{ML}}[-\frac{M_L}{\rho_L} c_B \frac{dD_{ML}}{dz} + b\, v_{PA} a_V S]$
8	$\frac{dc_R}{dz} = \frac{\rho_L}{M_L D_{ML}}[-\frac{M_L}{\rho_L} c_B \frac{dD_{ML}}{dz} - r\, v_{PA} a_V S]$
9	$\frac{dP}{dz} = -f\frac{\rho_G}{2}\frac{w_G^2}{d}$

Dacă diametrul reactorului este cunoscut, atunci se calculează viteza gazului şi se compară cu cea de înecare (verificare regim hidrodinamic). Dacă diametrul nu este cunoscut, atunci acesta se evaluează din calculul la înecare, corespunzător condiţiilor de la bază şi vîrful coloanei de absorbţie;

4) se determină, pornindu-se de la baza coloanei ($z=0$), proprietăţile fizico-chimice ale celor două faze (densitate, viscozitate, mase moleculare medii, coeficienţi de difuziune, călduri specifice, conductivitate termică etc.) corespunzătoare înălţimii z a umpluturii;

5) se evaluează parametrii modelului matematic (coeficienţi de transfer de masă şi căldură, constanta Henry, constanta de viteză, numărul Hatta etc.);

6) se integrează sistemul de ecuaţii diferenţiale prin metoda Runge-Kutta, obţinîndu-se valorile variabilelor dependente la înălţimea $z+dz$ a umpluturii (debite, temperaturi, compoziţia fazelor, presiunea gazului);

7) se repetă etapele 4), 5), 6) pînă cînd fracţia molară a CO_2 din faza gazoasă scade sub limita de separare impusă prin datele de proiectare. Mărimile calculate sînt afişate la fiecare pas de integrare.

Odată atins gradul de separare cerut, calculele se consideră încheiate.

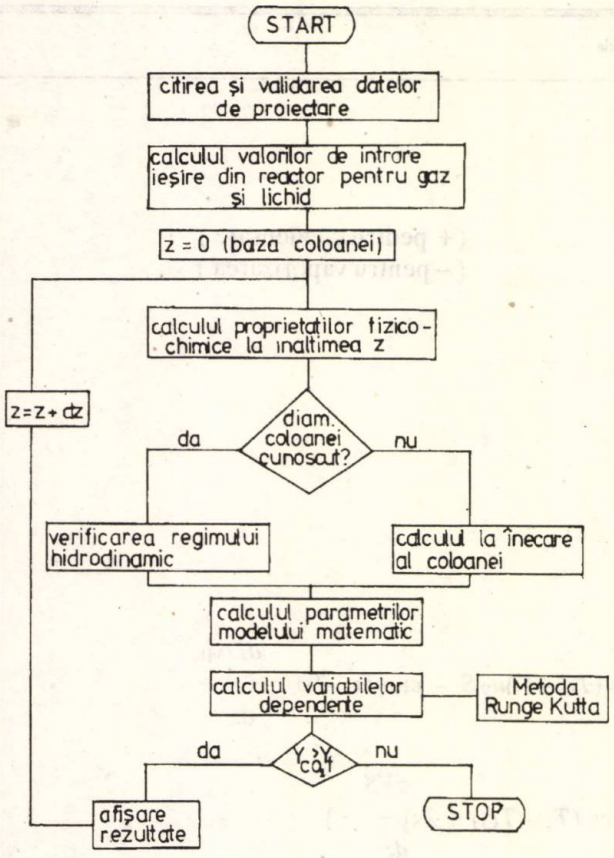


Fig.1. Schema logică a programului

II. Parametrii modelului matematic.

Obţinerea unor rezultate care să reflecte cît mai fidel realitatea din reactorul chimic gaz-lichid este condiţionată de determinarea cu suficientă exactitate a parametrilor necesari dimensionării reactorului. Aceştia se referă la:

- cinetica procesului (constante de viteză, viteza procesului, coeficienţi de transfer de masă);
- echilibru interfazic (constanta Henry, presiuni de vapori);
- cinetica transferului termic dintre faze (coeficienţi de transfer termic);
- circulaţia fazelor (vitezele superficiale ale gazului şi lichidului, aria interfacială, secţiunea reactorului, pierderea de presiune);
- proprietăţile fizico-chimice ale celor două faze.

Au fost efectuate numeroase cercetări pentru determinarea acestor parametri, rezultatele obţinute fiind publicate sub formă de grafice, tabele sau relaţii semiempirice cu caracter mai mult sau mai puţin general.

Sînt redate, în continuare, principalele relaţii de calcul ale parametrilor, domeniul lor de utilizare precum şi valorile calculate pentru aplicaţia studiată în articol.

1. Coeficienţi parţiali de transfer de masă

În tabelele 2 şi 3 sînt prezentate relaţii de calcul ale coeficienţilor parţiali de transfer de masă de partea lichidului (k_L) şi de partea gazului (k_G).

Se constată că relaţiile de calcul dau o variaţie a valorilor coeficienţilor parţiali de transfer de masă după cum urmează:

k_L : intrare în coloană: 0,05 - 8,87 m/h
ieşire din coloană: 0,029 - 17,45 m/h

k_G : intrare în coloană: $2{,}24.10^{-3}$ - $- 206$ kmol/m^2.h.atm
ieşire din coloană: $8{,}63.10^{-4}$ - -168 kmol/m^2.h.atm

Pentru verificarea modelului matematic s-au utilizat relaţiile (9) din tabelul 2 şi (5) din tabelul 3 pentru k_L, respectiv k_G, care dau valori medii.

2. Coeficienţi parţiali de transfer termic

Tabelul 4 prezintă cîteva relaţii pentru determinarea coeficienţilor parţiali de transfer termic la curgerea unui gaz peste o umplutură udată, la interfaţa gaz-lichid, de partea gazului (α_G) şi de partea lichidului (α_L). Pentru calculele de verificare a modelului s-a utilizat relaţia (1).

3. Aria interfeţei gaz-lichid

Parametrul foarte important în calculele de dimensionare a reactoarelor gaz-lichid, aria interfacială, influenţează puternic debitul de substanţă transferat. Calcularea valorii ariei interfaciale este dificilă, generarea ei urmînd legi statistice, în mare măsură necunoscute. Suprafaţa specifică efectivă este determinată de un mare număr de factori, ale căror acţiuni şi interacţiuni nu se cunosc în majoritatea cazurilor [3,7,11,15]. Cîteva relaţii pentru calculul interfeţei sînt redate în tabelul 5 .

Pentru calculul de verificare a modelului s-a folosit relaţia (3).

4. Pierderea de presiune

La trecerea fazelor printre corpurile de umplere are loc o pierdere de presiune determinată de caracteristicile de curgere şi proprietăţile fizice ale celor două faze: viteză, densitate, viscozitate şi tensiunea superficială a lichidului. Alţi factori care determină pierderea de presiune sînt:

- dimensiunea şi forma umpluturii;
- forma şi felul amenajărilor interioare;
- raportul dintre diametrul coloanei şi diametrul umpluturii;
- modul de încărcare a umpluturii.

Cîteva relaţii de corelare semiempirice sînt furnizate în tabelul 6. Pentru verificare s-a utilizat relaţia (4).

5. Viteza procesului. Constante de viteză

Viteza procesului de absorbţie cu reacţie chimică, (v_P) este dată de expresia generală [1]:

Tabelul 2

RELAŢII PENTRU CALCULUL k_L

Nr. crt.	Ecuaţia	Valori calculate		Sursa	Domeniu de utilizare Observaţii
		intrare	ieşire		
1	2	3	4	5	6
1	$k_L = \frac{25E\text{-}4}{a_v}\left(\frac{g\rho_L}{a_v\eta_L}\right)^{0,66}\left(\frac{g^2\rho_L}{\eta_L}\right)^{1/9}$	0,39	0,174	[2] [3]	L = 0,1 - 42 kg/m^{2}s G = 0,015 - 1,22 kg/m^{2}s
	$\left(\frac{\eta_L}{\rho_L D_L}\right)^{-0,5}\left(\frac{\eta_L w_L a_v^3}{g^2\rho_L}\right)^{0,25}$, m/s			[4]	η_L = 0,7 - 1,5 cP d_u = 6 - 50 mm $\frac{\eta_L}{\rho_L D_L}$ = 140 - 1030 Eroare ±20% contracurent
2	$k_L = 32,4\, R_1 \left(\frac{\rho_L}{\eta_L}\right)^{0,53} D_L\, 2,21^{0,7-n}$	6,79E-5	2,69E-5	[7]	inele Raschig
	$\left(\frac{L}{\eta_L a_v}\right)^n$, m/h				-12,7 x 25 mm, n=0,75 -50 x 50 mm, n=0,85
3	$k_L = \frac{D_L}{d_L} C \left(\frac{d_u L}{\eta_L}\right)^{0,59}\left(\frac{\eta_L}{\rho_L D_L}\right)^{0,5}$	0,24	0,133	[7] [10]	$3 < \left(\frac{d_u L}{\eta_L}\right) < 3000$
	$\left(\frac{d_u^3 g L}{\eta_L^2}\right)^{0,17}$, m/h				$1 < d_u < 5$ - inele Raschig C = 0,32
4	$k_L = \frac{D_L}{a_v}\alpha\left(\frac{L}{\eta_L}\right)^{1-n}\left(\frac{\eta_L}{\rho_L D}\right)^{0,5}$, m/h	3,88E-5	1,54E-5	[11]	- inele Raschig şi şei Berl - absorbţia CO_2, O_2 α = 120; n=0,25
5	$k_L = \frac{25,1\, D_L \rho_L}{d_e M_L}\left(\frac{d_e L}{\eta_L}\right)^{0,45} Sc_L^{0,5}$, m/h	8,87	17,445	[12]	
6	$Sh = C\, Re^m Sc^n$	2,76 $\frac{m}{s}$	0,054 $\frac{m}{s}$	[13]	$Sh = \frac{k_L l_x}{D_L}$; $Re = \frac{L}{d_e \eta_L}$ $d_e = 1/\sigma$; $l_x = \left(\frac{\eta_L^2}{\eta_L g}\right)^{1/3}$
7	$Nu_L' = 0,0021\, Re_L^{0,75} Pr_L'^{0,5}$	1,09	0,462	[14]	$Nu_L' = \frac{k_L \eta_{red}}{D_L}$; $Re_L = \frac{4L}{A\sigma X \eta_L}$ $Pr_L' = \frac{\eta_L}{\rho_L D_L}$; $\delta_{red} = \left(\frac{\eta_L^2}{\rho_L^3 g}\right)^{1/3}$

1	2	3	4	5	6
8	$Sh_L = C\,Re^{0,59}\,Sc^{0,5}\,Ga^{0,17}$			(16)	- inele Raschig, $C = 0,32$ - şei Berl, $C = 0,25$ $Sh_L = \frac{k_L d_P}{D_L}$; $Re_L = \frac{L d_p}{\eta_L}$ $Sc_L = \frac{\eta_L}{\eta_L D_L}$; $Ga = \frac{d_p^3 g \rho_L^2}{\eta_L^2}$

Tabelul 3

RELAŢII PENTRU CALCULUL k_G

Nr. crt.	Ecuaţia, Domeniul de utilizare,	Valori calculate, kmol/m^{2}h atm		Sursa	Observaţii
1	$k_G = \frac{G\,C}{P\,M}(a_v d_u)^{-1,7}(\frac{G\,d_u}{\eta_G})^{-0,3}$. $(\frac{\eta_G}{\eta_G D_G})^{-0,5}$, mol/m^{2}h atm	4,275E-3	9,434E-3	[15] [4] [2]	-CO_2 în solvenţi organici - inele Raschig - contracurent - eroare 30%
2	$k_G = 0,04\frac{w\,P}{RT\,p_B}(\frac{\rho_G w\,D}{\eta_G})^{-0,25}(\frac{\eta_G}{\rho_G D_G})^{-0,5}$	0,017	1,0078	[7]	- coloane cu pereţi udaţi - coeficientul k_G se înmulţeşte cu factorul umpluturii R_G
3	$k_G = B\frac{w\,P}{RT\,p_B}(\frac{\rho_G w\,D}{\eta_G})^{-0,33}(\frac{\rho_G D_G}{\eta_G})$	2,24E-3	8,63*E*-4	[7] [9]	$B = 0,093\,\Gamma^{0,13}$ Γ= debit de udare
4	$k_G = 0,69\frac{D_G}{RT\,d_u}(\frac{d_u G}{\eta_G})^{0,59}(\frac{\eta_G}{\rho_G D_G})^{0,33}$	0,023	4,57*e*-3	[7] [10]	- inele Raschig $100 < (\frac{d_u G}{\eta_G}) < 10000$ $1 < d_u < 5$ cm
5	$k_G = 1,195\frac{D_{MG}}{Sc_G}[\frac{d_e G}{\eta_G(1-\varepsilon_o)}]^{-0,36}$	206	168	[12]	- inele Raschig - şei Berl
6	$Sh = C Re^{0,8}\,Sc^{0,33}$	0,1548	0,0112	[13]	- inele Raschig - $C = 0,1 - 0,2$ - $Re = G/\sigma\eta_G$
7	$Nu_G' = 0,407\,Re_G^{0,655}\,(Pr_G')^{0,38}$	0,026	5,05E-3	[14]	$10 < Re_G < 10000$ $Nu_G' = \frac{k_G d_e}{D_G}$; $Pr_G' = \frac{\eta_G}{\rho_G D_G}$

$$v_P = k_L c_{Ai} E \qquad (III)$$

Dacă numărul Hatta, $Ha = \sqrt{k_{As} c_B D_A / k_L} >> 4$, atunci viteza procesului devine:

$$v_P = c_{Ai} \sqrt{k_{As} c_B D_A} \qquad (IV)$$

Constanta de viteză k_{As} a reacţiei (2) catalizată de trioxidul de arsen este dată de relaţia [11]:

$$\lg k_{As} = 12{,}2 - 2830/T \qquad (V)$$

Concentraţia la interfaţa gaz-lichid c_{Ai} este legată de presiunea la interfaţă prin legea lui Henry:

$$c_{Ai} = H p_{Ai} \qquad (VI)$$

Pentru absorbţia CO_2 în soluţii de carbonaţi activate cu trioxid de arsen. Dankwerts şi Sharma [11] au propus o expresie similară relaţiei (IV):

$$v_P = c_{Ai} \sqrt{k_{L2} + D_A c_{As} k_{As}} \qquad (VII)$$

în care c_{As} este concentraţia ionului arsenit $As(OH)_2O^-$, în care activează efectiv reacţia (2), şi care rezultă din disocierea acidului arsenios

$$As_2 + 3H_2O \rightarrow 2As(OH)_2$$
$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2O^- + H^+ \qquad (VIII)$$

Pentru calculul de verificare s-au folosit ambele expresii de viteză, rezultatele obţinute, aşa cum se va vedea, nefiind influenţate de alegerea expresiei. Constanta de disociere pentru reacţia (VIII) este calculată [11] din relaţia:

$$p_A K_{As(OH)_3} = 9{,}614 - 1{,}48\ 10^{-2} t \qquad (IX)$$

în care:

p_A este presiunea parţială a CO_2;

t - temperatura în ^oC.

Constanta de echilibru pentru reacţia (II) este dată în [11].

6. Proprietăţi fizico-chimice

Cele două faze din reactor sînt amestecuri complexe de mai mulţi componenţi: gazul - un amestec format din CO_2, CO, CH_4, H_2, N_2 şi H_2O vapori, lichidul - o soluţie apoasă care conţine K_2CO_3 şi $KHCO_3$, precum şi cantităţi mai mici de K_2O, As_2O_3, As_2O_5. Din acest motiv, pentru calculul proprietăţilor fizico-chimice se utilizează relaţii de mediere a proprietăţilor componentelor celor două faze, asociate cu unele ipoteze simplificatoare şi cu unele valori experimentale.

Relaţiile de calcul sau valorile pentru proprietăţile fizico- chimice ale fazei gazoase sînt prezentate în tabelul 7, iar pentru cele ale fazei lichide în tabelul 8.

7. Alţi parametrii

a) presiunea de vapori a apei: - se calculează cu ecuaţia Antoine [13,14]

$$\lg p_w = A - B/(t + C) \qquad (X)$$

în care:

p_w este presiunea de vapori a apei, mm Hg;

t - temperatura în grade celsius;

A,B,C - constante Antoine.

b) căldura de vaporizare/condensare a apei

Se foloseşte următoarea relaţie rezultată din prelucrarea datelor de literatură [13,14]:

$$\Delta H_v = -0{,}65\ T + 780{,}35\ , \text{kcal/kg} \qquad (XI)$$

c) căldura de reacţie

Deoarece variaţia temperaturii pe întreaga coloană nu este mare (10 ^oC), se poate considera entalpia de reacţie este constantă şi are valoarea ΔH_{RA} = -5506 kJ/kg CO_2 absorbit, valoare determinată experimental.

III. Rezultatele simulării coloanei de absorbţie a CO_2 în soluţii de K_2CO_3($KHCO_3$)

S-a realizat, mai întîi, o verificare a modelului elaborat pentru care s-au utilizat datele de proiectare dintr-un proiect original. Principalele date de proiectare sînt trecute în tabelul 9.

Celelalte mărimi de intrare/ieşire în/din coloană sînt obţinute cu ajutorul programului de calcul prin efectuarea unui bilanţ general de masă şi termic pe întreaga coloană. Prima verificare s-a realizat în ipoteza neglijării rezistenţei la transferul de masă în faza gazoasă şi la transferul termic în faza lichidă. Rezultatele obţinute sînt reprezentate în figurile 2 şi 3.

Pentru a pune în evidenţă influenţa parametrilor cinetici şi fizico-chimici asupra rezultatelor dimensionării (verificării) reactorului, s-au efectuat simulări în următoarele variante:

- luarea în considerare a rezistenţei la transferul de masă în faza gazoasă;
- factorul de amplificare a absorbţiei, mărit de 10 ori;
- factorul de amplificare a absorbţiei, micşorat de 10 ori.

Principalele rezultate obţinute sînt prezentate comparativ în tabelul 10.

IV. Concluzii

Analizîndu-se rezultatele obţinute se desprind următoarele concluzii:

- din figurile 2 şi 3 se observă o scădere rapidă a temperaturilor gazului şi lichidului pe primii 4-5 m de la baza umpluturii cînd transferul de masă şi căldură este mai intens.

Variaţii asemănătoare prezintă fracţia molară a

Tabelul 4

RELAŢII PENTRU CALCULUL COEFICIENŢILOR α_G şi α_L

Nr. crt.	Ecuaţia, Domeniul de utilizare, Observaţii	Valori, kcal/m^{2}h K		Sursa
		intrare	ieşire	
1	$\alpha_G = 1{,}195 \frac{c_{PG}}{Pr_G^{2/3}} \left[\frac{d_e G}{\eta_G (1-\varepsilon_o)}\right]^{-0{,}36}$ - fluxuri termice moderate	217,2	23,29	[12]
2	$\alpha_L = 25{,}1 \frac{k'_L}{d_e} \left[\frac{d_e L}{\eta_L}\right]^{-0{,}45} Pr_L^{0{,}5}$	254 130 $(k_L' = 8{,}87\ \frac{m}{h})$ 0,085 (2,967E-6)	344 600 $(k_L' = 17{,}44\ \frac{m}{h})$ 0,0259 (1,321E-6)	[12]
3	$Nu = 50+8{,}5E\text{-}3\ Re\ (Pr)^{0,7}$ $loo < Re < 700$ $Pr > 1$	4,24	4,26	[13]
4	$Nu = 0{,}65\ Re^{0,5} \left(\frac{\eta}{\eta_d + \eta}\right)^{0,5}$ $Re < 1;\ Pr > 1$	1,244	0,68	[13]

Tabelul 5

RELAŢII PENTRU CALCULUL ARIEI INTERFEŢEI

Nr. crt.	Ecuaţia ,Domeniul de utilizare Observaţii	Valori a_V (1/m)		Sursa
		intrare	ieşire	
1	2	3	4	5
1	$a_V = \sigma^{0,45}$ - nu ţine cont de debitele celor două faze şi de caracteristicile de udare ale lichidului şi ale suprafeţei corpurilor de umplere.	$a_V = 7{,}48$		[7] [16]
2	$a_V = \sigma\, C\, Re_L^{\,a}\, Eö^{b}$ - inele Raschig: $C = 0{,}00608;\ a = 0{,}455;\ b = 0{,}5$ - şei Berl: $C = 0{,}00755;\ a = 0{,}455;\ b = 0{,}5$ $1 < Re_L < 1000$ $0{,}01 < d_P < 0{,}05$ - eroare ±40%	1,88	1,1	[7] [10] [16]
3	$a_V = a_V' \{1-\exp [-1{,}45 (\frac{\sigma'_c}{\sigma_L})^{0,75} (\frac{\eta_L \rho_L}{\eta_L a'_V})^{0,1} (\frac{\eta_L a_V'}{g})^{-0,05} (\frac{\eta_L^2 \rho_L}{\eta_L a'_V})^{0,2}]\}$	16,19	13,57	[21] [17]

1	2	3	4	5
	$360 < L < 151200$ kg/m^{2}h $2{,}62 < L < 5{,}33$ kg/mh $\sigma_c' = 61E - 3$ N/m			
4	$a_v = a_v' \, 1{,}045 \left(\frac{\rho_L \eta_L}{a'_v \eta_L}\right)^{0{,}041} \left(\frac{\eta_L^2 \rho_L}{\sigma_L a'_v}\right)^{0{,}133} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0{,}182}$	13,25	10,43	

Tabelul 6

RELAŢII PENTRU CALCULUL PIERDERII DE PRESIUNE

Nr. crt.	Ecuaţia, Domeniul de utilizare Observaţii	Valori, mm H2O/m intrare	 ieşire	Sursa
1	$\Delta p = \Delta p_o A^{B(1+C W_G)}$ $\Delta p_o = O \, W_G n'$; $C = 0{,}12$; A, O, n' - constante	16,03	16,03	[7] [8]
2	$\Delta p = \alpha \rho_G W_G^2 \, 10^{BL}$ α, B - constante caracteristice umpluturii - pînă la punctul de înecare	13	11,7	[7] [19]
3	$\Delta p = 83{,}2 \left(\frac{aG^2}{2g}\right)^{bL}$ a, b - constante caracteristice umpluturii În domeniul de înecare se introduce o corecţie a densităţii gazului	33,92	51,36	[7] [20]
4	$\phi = \frac{\Delta p \, g \, \varepsilon'^3}{H \rho_G W_G^2 a_u}$ $\phi = \frac{8{,}5}{Re_M} + (Re_M)^{-0{,}1}$ - inele Raschig, orice fluxuri; - şei Berl şi sfere, la fluxuri $> 7\,300$ kg/m^{2}h Re_M - Reynolds modificat	20,33	7,6	[7] [21]

Obs: Relaţiile (1)-(4) sînt valabile pentru circulaţia în contracurent a fazelor. Pentru circulaţia în echicurent pot fi găsite corelaţii în [6.22].

Tabelul 7

PROPRIETĂŢILE FIZICO-CHIMICE ALE FAZEI GAZOASE

Nr. crt.	Proprietatea, Expresia de calcul	Valoare intrare	Valoare ieşire	Sursa	Observaţii
1	2	3	4	5	6
1	**Căldura specifică**				
	$c_{p,G} = \sum_{j=1}^{n} g_j c_{pj}$	9080	10950	[13]	α, B, γ – coeficienţi specifici componenţilor
	$c_{p,j} = \alpha_j + B_j T + \gamma_j T^2$	(J/kg K)		[14] [23]	g_j - fracţii masice
2	**Viscozitate dinamică**				
	$\eta_G = \dfrac{\sum_{j=1}^{n} \eta_{G,j} y_j \sqrt{T_{cr,j} M_{G,j}}}{\sum_{j=1}^{n} y_j \sqrt{T_{cr,j} M_{G,j}}}, j=1,6$	0,0168	0,0161	[13]	$\eta_{o,j}$ - viscozitatea componentei j la 0^oC
		(cP)		[14]	CC (j) - constante Sutherland specifice componentei j
	$\eta_{G,j} = \eta_{0,j} \dfrac{273 + CC(j)}{T + CC(j)} \left(\dfrac{T}{273}\right)^{3/2}$			[23]	
3	**Conductivitatea termică**				
	a) $\lambda_G = \sum_{j=1}^{n} \dfrac{\lambda}{1 + \sum_{j=2}^{n} A_{lj} \dfrac{y_j}{y_1}}$			[23]	
	$A_{lj} = 0{,}25 \{1 + [\dfrac{\eta_l}{\eta_j} (\dfrac{M_j}{M_l})^{0,75} + \dfrac{1 + S_l/T}{1 + S_j/T}]^{0,5}\}^2 \dfrac{1 + S_{lj}/T}{1 + S_{l/l}/T}$				$S_{lj} = \sqrt{S_l S_j}$ (nepolare) $S_{lj} = 0{,}735 \sqrt{S_l S_j}$ (polare) $S_{l,j}$ - constante specifice componentelor
	b) $\lambda_G = \Sigma \lambda_i y_i$	0,136	0,133	[13] [14]	
		(kcal/m.h.grd)			
4	**Densitate**				
	$\rho = \dfrac{P_G M_G}{RT}$	8,987	1,474	[13] [14]	comportare ideală
		$(kg/m)^3$			
5	**Masa moleculară**				
	$M_G = \sum_{j=1}^{n} y_j M_{Gj}$	14,87	8,7	[13] [14]	
		(kg/kmol)			
6	**Coeficienţi de difuziune ai CO_2 în soluţie**				
	$D_L = \dfrac{\eta_w}{\eta_L} D_w$	4,855E-9	3,838E-9	[11] [13]	- nu există date experimentale referitoare la
	(m^2/s)				

1	2	3 4	5	6
	$\lg \eta_w = A + B/T$; $\begin{pmatrix} A = -2{,}11 \\ B = 586{,}466 \end{pmatrix}$		[14]	difuziunea CO_2 în soluţii de carbonaţi - indicele *w* se referă la apă
7	Coeficientul de difuziune al CO_2 în apă			
	$D_w = 9{,}8174E\text{-}10 + 2{,}298E\text{-}11t + +6{,}297E\text{-}13t^2$	5,66E-9 4,827E-9 (m^2/s)	[11]	- relaţie obţinută prin regresie polinomială
8	Solubilitatea CO_2 în soluţia absorbantă			
	$\lg(H/H_w) = -K_s I$		[11]	*I* - tăria ionică a soluţiei $K_s = i_+ + i_- + i_G$: contribuţia cationului, anionului şi gazului; - valabilă într-o soluţie de electroliţi cu care gazul nu reacţionează;
	$\lg H_w = 1140/T - 5{,}3$	0,138 0,15 (mol/1 atm)		- eroare 10%

Tabelul 8

PROPRIETĂŢILE FIZICO-CHIMICE ALE FAZEI LICHIDE

Nr. crt.	Proprietatea, Expresia de calcul Observaţii	Valoare intrare ieşire	Sursa
1	Căldura specifică		
	$c_L = 4190\left(1 - \frac{c_B}{100}\right)$	3 825 J/kg K	[24]
	c_B - concentraţia procentuală		[25]
	$c_B < 20\%$		[16]
2	Viscozitate dinamică		
	$\eta_L = \exp(A + B/T)$	0,78E-3 0,88E-3	[14]
	$A = -1{,}4053$	(kg/m s)	[16]
	$B = 511{,}6016$ (regresie după [25])		
3	Conductivitatea termică		
	$\lambda_L = \lambda_w (1 - 1E\text{-}5\ \alpha\ c_B)$	0,5428 0,5649	[26]
	$\alpha = 265$; (lichidul asimilat cu o soluţie de K_2CO_3)	(kcal/m.h.grd)	
4	Densitatea		
	$\rho_L = 940{,}8575 + 11{,}354\ c_B$	1188 1049,5	[25]
		(kg/m^3)	[16]
5	Masă moleculară		
	$M_L = \sum_{j=1}^{n} x_j M_j$	27,47 25,68	[13]
	(lichidul absorbant s-a asimilat cu o soluţie apoasă de K_2CO_3 şi $KHCO_3$)	(kg/mol)	[14]

Tabelul 9

DATELE DE PROIECTARE

	Intrare gaz	Ieşire lichid	Ieşire gaz	Intrare lichid
Compoziţie gaz, %vol.				
1 CO_2	16,41		0,8	
2 H_2	60,30			
3 N_2	20,1			
4 CH_4	0,2			
5 CO	1,72			
6 H_2O	1,27			
total	100,00			
Compoziţie lichid, g/l				
1 K_2O*				180
2 As_2O_3				120
3 As_2O_5				25
Temperatură gaz, °C	70		62	
Temperatură lichid, °C				58
Presiune gaz. ata	17			
Debit gaz, Nm^3/h	40 000			
Debit lichid, kg/h				312 000
Umplutură - inele Raschig 50*50*5	aria specifică:		87,5 m^2/m^3	
	fracţia de goluri:		0,74	
	diametrul echivalent:		0,0358 m	

* Sub formă de K_2CO_3

Tabelul 10

REZULTATELE SIMULĂRII

Nr. crt.	Mărimea Varianta	Înălţime umplutură, m	Temperatura gazului la ieşire, oC	Temperatura lichidului intrare, oC	yCO2 %vol	Debit gaz ieşire, kmol/h	Debit lichid intrare, kg/h
1	Fără rezistenţă la tr. de masă în faza gaz.	23	59,6	59,6	0,8	1611	316 000
2	Cu rezistenţă la tr. de masă	23,5	68,6	68,6	0,8	1621	317 000
3	E = E*10	8,5	60,2	60	0,8	1614	314 000
4	E = E/10	51	60,3	59,5	0,8	1613	314 000
5	Proiect	27	62	58	0,8	1614	312 000

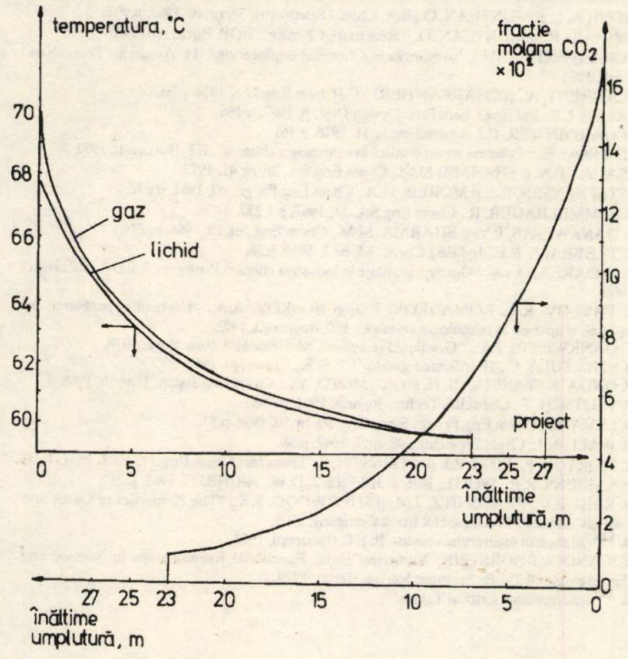


Fig.2. Variaţia temperaturii şi fracţiei molare a CO_2 cu înălţimea umpluturii

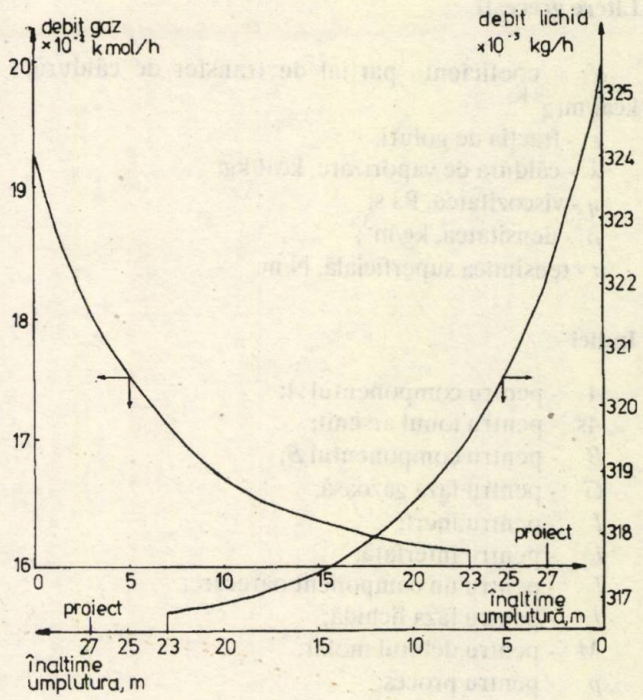


Fig.3. Variaţia debitelor de gaz şi lichid cu înălţimea umpluturii.

CO_2, debitele de gaz şi de lichid:

- neglijarea rezistenţei la transferul de masă în faza gazoasă nu influenţează sensibil înălţimea umpluturii necesară separării CO_2 (variantele 1 şi 2 din tabelul 10);
- factorul de amplificare a absorbţiei, E, (variantele 3 şi 4), determinat de proprietăţile fizico-chimice, de cinetica reacţiei şi transferului de masă, are cea mai însemnată influenţă asupra rezultatelor dimensionării reactorului.

În final se poate aprecia că modelul matematic elaborat este corect şi descrie cu suficientă acurateţe funcţionarea reală a reactorului, mai ales în situaţia alegerii corecte a valorilor parametrilor fizico-chimici şi cinetici (a se vedea comparativ variantele 1 şi 2 faţă de varianta 5).

Notaţii

A - specia chimică A;
a_v - aria interfeţei gaz-lichid, m_{i2}/m_3;
B - specia chimică B;
b - coeficientul stoichiometric al componentului B;
c - concentraţia molară, kmol/m^3;
C_p - căldura molară, kcal/kmol K;
d_u - diametrul umpluturii, m;
ΔH_{RA} - căldura de reacţie, kcal/kmol$_A$;
ΔH_v - căldura de vaporizare a apei, kcal/kg;
D_{MG} - debitul molar total de gaz, kmol/s;
D_{ML} - debitul molar total de lichid, kmol/s;
D_{MI} - debitul molar de inert, kmol/s;
D_A - coeficient de difuziune pentru componentul A;
D_L - coeficient de difuziune în faza lichidă;
E - factorul de amplificare a absorbţiei;
f - factorul de frecare pentru umplutura udată;
G - fluxul masic de gaz, kg/m^{2}s;
g - acceleraţia gravitaţională, m/s^2;
g_j - fracţia masică a speciei j, kg/kg;
H - constanta lui Henry, kmol/m^3 at;
Ha - modulul Hatta;
k_L - coeficientul parţial de transfer de masă raportat la faza lichidă, m/s;
k_G - coeficientul parţial de transfer de masă raportat la faza gazoasă, mol/m^{2}s at.
k_{As} - constanta de viteză a reacţiei chimice;
L - fluxul masic de lichid, kg/m^{2}s;
M - masa molară, kg/kmol;
N - fluxul molar de substanţă, kmol/m^{2}s;
P - presiunea, at;
R - specia chimică R;
S_l - aria secţiunii transversale a reactorului, m^2;
T - temperatura, K;
v_P - viteza procesului, kmol$_l$/$_{i2ms}$;
v_R - viteza de reacţie, kmol/$_{L3ms}$;
w - viteza fictivă, m/s;
Y_j - raportul molar al componentului j, kmol$_j$/kmol$_l$;

y_j - fracţia molară a componentului j, kmol$_j$/kmol;
z - coordonata axială.

Litere greceşti

α - coeficient parţial de transfer de căldură, kcal/m$_i^2$ s K;
ε - fracţia de goluri;
λ - căldura de vaporizare, kcal/kg;
η - vîscozitatea, Pa s;
ρ - densitatea, kg/m^3;
σ - tensiunea superficială, N/m.

Indici

A - pentru componentul A;
As - pentru ionul arsenit;
B - pentru componentul B;
G - pentru faza gazoasă;
I - pentru inert;
i - pentru interfaţă;
j - pentru un component oarecare;
L - pentru faza lichidă;
M - pentru debitul molar;
p - pentru proces;
R - pentru componentul R;
S - pentru solventul sistemului de reacţie;
w - pentru apă;
O - pentru starea de referinţă.

Bibliografie

1. IONIŢĂ, L. şi MUNTEAN, O., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr.10, 1987, p.903.
2. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., "Reactoare Chimice", EDP, Bucureşti, 1983.
3. CHARPENTIER, J.C., "Advances in Chemical engineering", 11, Academic Press, New York, 1981.
4. LAURENT, A., şi CHARPANTIER, J.C., Chem.Eng.J., 8, 1974, p.85.
5. REISS, L.P., Ind.Eng.Chem.Proc.Design Dev., 6, 1967, p.486.
6. CHARPENTIER, C.J., Chem.Eng.J., 11, 1976, p.161.
7. DUTKAI, E., "Coloane cu umplutură în tehnologia chimică", ET, Bucureşti, 1977.
8. SAHAJ, B.N. şi SHARMA, M.M., Chem.Eng.Sci., 28, nr.41, 1973.
9. STEPHENSEN, E.J. şi MOREIS, G.A., Chem.Eng.Progr., 47, 1951, p.232.
10. SEMMELBAUER, R. Chem.Eng.Sci., 22, 1967, p.1 237.
11. DANKWERTS, P.V. şi SHARMA, M.M., Chem.Eng., nr.10, 1966, p. 244.
12. TREYBALL, R.E., Ind.Eng.Chem., 61, nr.7, 1969, p.36.
13. FLOAREA, O. s.a., "Operaţii şi utilaje în industria chimică.Probleme.", EDP, Bucureşti, 1980.
14. PAVLOV, K.F., ROMANKOV, P.G. şi NOSKOV, A.A., "Exerciţii şi probleme de procese şi aparate în tehnologia chimică", ET, Bucureşti, 1972.
15. DANKWERTS, P.V., "Gas-liquid reaction", McGraw-Hill, New York, 1970.
16. STRATULĂ, C., "Purificarea gazelor", E.St.E., Bucureşti, 1984.
17. ONDA, K., TAKEUCHI, H. şi OKUMOTO, Y., J.Chem.Eng.Japan, 1, nr.56, 1968.
18. TEUTSCH, T., Chem.Ing.Techn., 36, nr.5, 1964, p.496.
19. LEVA, M., Chem.Eng.Progr., Symp.Ser., 50, nr.10, 1954, p.51.
20. WALL, K.J., Chem.Proc.Eng., 48, nr.7, 1967, p.56.
21. MORTON, F., KING, P.J. şi ATKINSON, B., Trans.Inst.Chem.Eng., 42, nr.1, 1964, T 35.
22. SARKINS, R.R., WHITE, R.R. şi JEFFREY, D.W., AICHEJ, 7, 1961, p.231.
23. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. şi SHERWOOD, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", Th.Ed., McGraw-Hill Book Company, 1979.
24. XXX Manualul inginerului chimist, II, ET, Bucureşti, 1952.
25. LANDOLT-BÖRSTEIN, Numerical Data, Functional Relationships in Science and Technology, Gr.IV, Ib, Springer Verlag, Berlin, 1979.
26. XXX International Critical Tables.

Intrat în redacţie: 19.VI 1990.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A MONOXIDULUI DE SILICIU

Brevet RO nr. 99 139

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a monoxidului de siliciu, sursă pentru depunerile de straturi subţiri prin volatilizarea în vid, procedeu care constă în amestecarea şi omogenizarea pulberilor de siliciu policristalin şi bioxid de siliciu amorf, tratarea amestecului cu o soluţie apoasă de liant care conţine alcool polivinilic şi monoetilenglicol şi tratarea lui la 700-800°C, pentru îndepărtarea liantului. Se obţine un aglomerat friabil.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- utilizarea bioxidului de siliciu amorf mai reactiv decît formele cristaline şi gradul de compactizare realizat prin tratarea cu liant, fac ca produsul să fie corespunzător calitativ pentru volatilizare în vid.

Cerere de brevet nr.134 555
Data de înregistrare: 18.07.1988
Data eliberare brevet: 30.05.1990
Int.Cl.^{4}: C 01 B 33/113

Solicitant; Titular: Întreprinderea de Cercetare şi Producţie pentru Materiale Semiconductoare, Bucureşti

PROCEDEU DE GRANULARE A UNUI PESTICID

Brevet RO nr.99 044

Procedeul de granulare a unui pesticid, conform invenţiei constă în aceea că: 600-700 p produse de granulat 2 H-1, 3,5-tiodiazine-2-tione-tetrahidro-3,5-dimetil este adus în stare fluidă în pat fluidizat pentru o perioadă de 15-20 min., la temperatura de 80°C intrare aer şi 42°C ieşire aer, după care se pulverizează 280-467 p soluţie liant aleasă dintre hidroxietilenceluloza sau silicat de sodiu pe o perioadă de 8-10 min., la temperatura de 80°C intrare aer şi 24°C ieşire aer, urmînd uscarea granulelor.

Avantajul invenţiei constă în următoarele:

- uscarea granulelor se face în aceleaşi condiţii în care produsul a fost fluidizat, părţile fiind exprimate în greutate.

Cerere de brevet nr.: 129 178
Data de înregistrare: 24.07.1987
Data de eliberare: 30.05.1990
Int.Cl.^{4}: A)1 N 25/12

Solicitant: Institutul de Cercetări Pesticide, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic, Borzeşti

VASILE MARINOIU
NICOLAE PARASCHIV

Sistem automat evoluat pentru procesul de separare a propenei de chimizare

I. Structura sistemului

C.Z.:681.5:547.313.3

This paper presents a higher peformance variant of an advanced automated system, developed and implemented by the authors on a commercial scale propene separation process. The system has a 2-level hierarchical structure: on the first one there is the automatic control, while on the second level there is the optimum automatic control.
This system operation rendered evident both a higher functional character and an important economic effect, due to the increase of the propene output and to energy savings.

Работа представляет развитый и внедрённый авторами в промышленный процесс выделения пропена лучший вариант автоматизированной системы. Система имеет иерар хическую структуру двух уровней: на первом уровне расположено автоматическое регули рование после перт урбации, а на втором уровне - оптимальное автоматическое руководство. Оперирование системы выявило как высокую функциональность, так и значительный экономический эффект благодаря развитию производства пропена и экономии энергии.

În lucrarea [3] a fost prezentat un sistem automat evoluat pentru procesul de separare a propenei de chimizare din cadrul instalaţiei de concentrare şi separare a gazelor de la instalaţia de cracare catalitică în strat fluidizat, sistem care a fost dezvoltat şi implementat industrial de colectivul Automatizarea proceselor petrochimice din Institutul de Petrol şi Gaze. La solicitarea unui alt beneficiar, aplicaţia a fost reluată de colectiv pe o instalaţie similară, sistemului automat evoluat fiindu-i aduse perfecţionări substanţiale. În această lucrare se prezintă atît noua structură a sistemului, cît şi observaţiile rezultate în urma operării acestuia.

Prezentarea coloanei de fracţionare

În figura 1 se prezintă structura coloanei şi a buclelor de reglare asociate, conform proiectului instalaţiei. De asemenea, tabelul 1 conţine principalele date funcţionale şi constructive ale coloanei. Din tabel se observă că specificaţia de calitate a produsului propenă este de tip "rigid", $x_D = 0{,}92$, iar specificaţia de calitate a produsului propan este de tip "elastic", $x_B \in (0; 0{,}1)$.

Prof. dr. ing. VASILE MARINOIU, conf. dr. ing. NICOLAE PARASCHIV, Institutul de Petrol şi Gaze - Ploieşti

Din figura 1 reiese că, pentru asigurarea calităţii produselor separate, proiectantul a rezervat comenzile reflux L şi debit abur, respectiv condens, Q_r. Mai mult, în partea superioară a coloanei, pe talerul 8, a fost prevăzută o buclă de reglare a raportului concentraţiilor propenă/propan, care, în cei 15 ani de funcţionare a instalaţiei, nu a putut fi comutată pe "automat", cromatograful de proces respectiv fiind utilizat numai pentru măsurat compoziţia. Aşadar, operarea coloanei în vederea asigurării specificaţiilor celor două produse a fost lăsată în seama operatorilor prin acţionarea directă a comenzilor reflux şi căldură la baza coloanei.

După cum se observă din figura 1, alimentarea coloanei este subordonată reglării nivelului la baza coloanei din amonte, fapt pentru care debitul F este supus unor fluctuaţii permanente, variind curent în intervalul 10 - 60% din scala înregistratorului. În condiţiile acestei perturbaţii permanente, la care se adaugă variaţiile compoziţiei alimentării, este practic imposibil pentru operatori să modifice permanent, în timp, comenzile L şi Q_r, astfel încît compoziţiile produselor separate să fie egale cu cele specificate.

Din punctul de vedere al eficienţei, procesul de separare ar trebui condus astfel încît:

- produsul de la vîrf să aibă o concentraţie a propenei cu puţin peste 92%, însă cît mai apropiată de această valoare;

Tabelul 1

DATELE PRINCIPALE ALE COLOANEI PENTRU SEPARAREA AMESTECULUI C_3H_6/C_3H_8

Talere:	
- tip	supapă
- număr	105
- distanţa dintre talere	457 mm
Alimentare:	
"aproape" binar	
x_F	0,5 -0,7 fr.mo.
debit la punctul de fierbere	2 - 16 m^3/h
Specificaţie produse:	
x_D	0,92 fr.mol.
x_B	≤ 0,1 fr.mol.
Reflux	80 - 120 m^3/h
Presiune	18 bar
Abur refierbător	5 - 10 t/hl

- produsul de la bază, propanul, să conţină atîta propenă ca impuritate, încît să reprezinte, prin concentraţia acesteia, o valoare "optimală". Astfel, o concentraţie a propenei apropiată de 10% reflectă o recuperare slabă a propenei şi un consum energetic relativ mic, în timp ce o concentraţie a propenei apropiată de zero indică o recuperare foarte bună, însă un efort energetic apreciabil.

Operarea coloanei, echipată cu buclele indicate în figura 1, astfel încît să se îndeplinească aceste cerinţe, este practic imposibilă. În mod concret coloana este operată "acoperitor",ceea ce înseamnă valori ale comenzilor L şi Q_r cu mult peste cele strict necesare, ceea ce semnifică consumuri energetice apreciabile şi recuperări ale propenei care, numai întîmplător, sînt egale cu cele optimale. Sistemul automat evoluat,dezvoltat şi implementat de autori a răspuns pozitiv

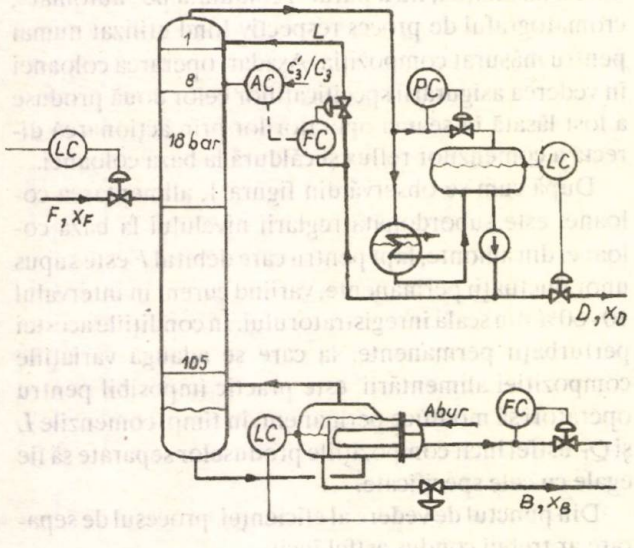


Fig.1. Coloana de separare a propenei cu buclele de reglare iniţiale.

cerinţelor precizate, fiind apreciat din toate punctele de vedere de către operatori.

Modelul matematic de conducere

În prima variantă a sistemului automat evoluat dezvoltat, prezentat într-o lucrare anterioară [3], a fost utilizat un model matematic alcătuit din relaţiile Gilliand, Eduljee, Fenske şi Underwood, la care s-au adăugat cele de bilanţ de materiale şi de dinamică a canalelor. În varianta a doua a sistemului automat evoluat, care constituie obiectul acestui articol, în locul relaţiilor Gilliland, Eduljee, Fenske şi Underwood a fost utilizat modelul de separare elaborat de D o u g l a s, J a f a r e y şi Mc A v o y [2,4], a cărui superioritate a fost confirmată în urma utilizării lui.

Pentru alimentări aflate la punctul de fierbere, aşa cum este şi cazul coloanei de faţă, modelul de separare Douglas-Jafarey-McAvoy are forma:

$$S = \left(\frac{\alpha_m}{(1+1/(R\,x_{1\cdot}))}\right)^{N^{0,5}} \qquad (1)$$

unde factorul de separare S este definit prin relaţia:

$$S = \frac{x_D/x_B}{(1-x_D)/(1-x_B)} \qquad (2)$$

Relaţiile (1) şi (2) sînt folosite după cum urmează:

- pentru valori date concentraţiilor x_D şi x_B se calculează factorul de separare S;
- în condiţiile lui x_F măsurat şi ale unor valori cunoscute pentru numărul de talere teoretice N şi volatilitatea relativă medie α_m, relaţia (1) permite determinarea raţiei de reflux R.

Concentraţiile x_D şi x_B primesc valorile dorite, conform specificaţiilor produselor de la vîrf şi de la bază, iar concentraţia propenei în alimentare x_F ia valoarea celei existente în proces, cunoscută fie prin utilizarea unui cromatograf de proces, fie prin analizele periodice din laborator.

Mărimile N şi α_m, cu semnificaţiile precizate, pot fi utilizate drept parametri de acordare ai modelului. Valoarea lui N se obţine din multiplicarea numărului de talere fizice cu eficacitatea acestora. Determinarea unor valori adecvate ale lui N a fost făcută utilizînd diferite modalităţi bazate pe simularea coloanei, utilizarea de grafice pentru eficacitatea talerelor tip supapă [1,6], observaţii practice etc. Experienţa autorilor privind folosirea acestui model de separare a arătat că valori medii pentru N sînt pe deplin utilizabile, modelul de separare (1) dovedindu-se mai puţin sensibil la variaţiile lui N. Dimpotrivă, modelul (1) s-a dovedit foarte sensibil cu α_m, proprietate care a fost utilizată într-un mod adecvat la elaborarea structurii sistemului automat evoluat.

Utilizarea raţiei de reflux ci a bilanţului de materiale

la nivelul întregii coloane permite determinarea comenzilor necesare pentru a asigura specificaţiile produselor de la vîrf şi de la bază, precizate prin valorile concentraţiilor x_D şi x_B. Astfel, dacă drept comenzi se utilizează refluxul L şi debitul B al produsului de la bază, relaţiile pentru calculul acestora în regim staţionar sînt:

$$B_s = F\frac{x_D - x_F}{x_D - x_B}; \qquad (3)$$

$$L_s = R(F - B_s). \qquad (4)$$

Din punct de vedere dinamic, inerţiile canalelor perturbaţii - comenzi - mărimi de ieşire, care trebuie să fie cît mai apropiate de cele ale canalelor perturbaţii - interior coloană - mărimi de ieşire, au fost aproximate prin elemente aperiodice de ordinul întîi cu timp mort. Astfel, pentru cazul utilizării comenzilor L şi B au fost utilizate ecuaţiile diferenţiale:

$$a_B\frac{dB}{dt} + B = B_s(t - \tau_B); \qquad (5)$$

$$a_L\frac{dL}{dt} + L = L_s(t - \tau_L), \qquad (6)$$

unde valorile constantelor de timp a_B şi a_L şi ale timpilor morţi τ_B şi τ_L au fost determinate pe baza studiilor analitice şi experimentale ale dinamicii coloanei.

Structura buclelor de reglare automată

În figura 2 se prezintă structura buclelor de reglare automată care alcătuiesc nivelul *1* al sistemului automat evoluat. După cum se observă din figură, principalele bucle de reglare funcţionează după perturbaţie, comenzile selectate pentru asigurarea calităţilor produselor separatoare fiind L şi B. Comparînd figurile 1 şi 2 se observă că, atît la vîrf, cît şi la baza coloanei, au fost efectuate modificări ale structurii buclelor de reglare: s-a renunţat la bucla de reglare a compoziţiei pe talerul 8, care oricum nu a funcţionat niciodată pe "automat", iar la baza coloanei s-a trecut la reglarea nivelului cu ajutorul debitului de condens, lăsînd debitul B de propan pentru a fi subordonat calităţii acestui produs. Motivaţia selectării comenzilor L şi B pentru reglarea calităţii produselor separate depăşeşte cadrul acestui articol, cititorul interesat putînd consulta lucrările [4,5].

Modelul matematic staţionar, indicat în figura 2 prin abrevierea MMS, este alcătuit din relaţiile (1-4). Pe baza mărimilor de intrare precizate în figură, sînt calculate în final valorile comenzilor în regim staţionar B_s şi L_s cu relaţiile (3) şi (4). Perturbaţiile luate în consideraţie sînt F şi x_F, din care F este măsurat continuu, iar x_F este introdus de la consolă, din 4 în 4 h, pe baza

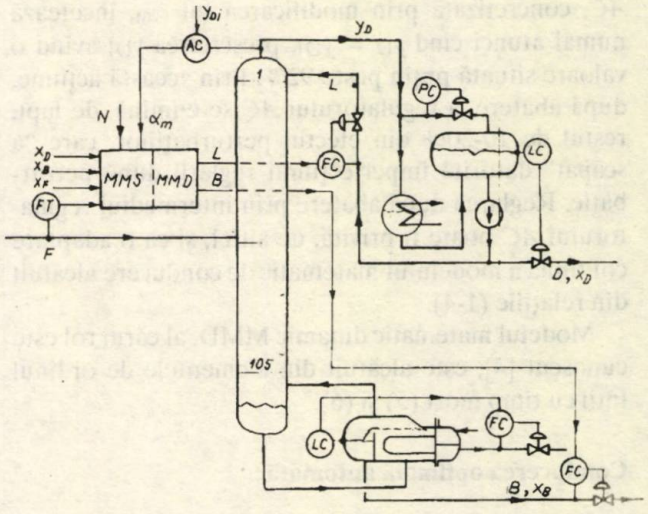


Fig.2. Structura buclelor de reglare asociate sistemului automat evoluat:
MMS - model matematic staţionar; MMD - model matematic dinamic.

analizelor de laborator. Această soluţie este corespunzătoare dacă se are în vedere faptul că influenţa cea mai mare asupra coloanei o are F, care variază continuu în domeniul 10 - 60%, în timp ce x_P prezintă variaţii mai mici (curent 0,55 -0,7 fr.mol.) şi mult mai lente în timp. În acest fel, cromatograful de proces, care înainte efectua analiza lichidului de pe talerul *8*, a devenit disponibil, fiind utilizat pentru reglarea concentraţiei propenei la vîrful coloanei, aşa cum se observă în figura 2. Comanda regulatorului *AC*, tip proporţional - integrator, a fost utilizată drept "volatilitate relativă". Valorile lui α_m din relaţia (1) au fost modificate atîta timp cît $y_{DI} - y_D \neq 0$, respectiv:

$$\alpha_m = \alpha_{mo} + b\left(K_p(y_{DI} - y_D) + \frac{1}{T_i}\int_0^t (y_{DI} - y_D)dt\right), \qquad (7)$$

unde coeficientul b ia în considerare omogenitatea dimensională a termenilor relaţiei şi domeniile de variaţie a lui α_m şi y_D.

Pentru parametrii de acordare K_p şi T_i au fost utilizate valori care, de regulă, nu se întîlnesc la regulatoarele analogice convenţionale, dar care, cu echipamentele de conducere numerice, pot fi realizate fără probleme. În cazul de faţă au fost utilizate valorile $K_p = 0{,}2$ şi $T_i = 40$ min.

În ceea ce priveşte specificaţia de "tip rigid" asociată propenei de la vîrful coloanei, $x_D = 0{,}92$, structura de reglare numai după perturbaţie din varianta 1, prezentată în lucrarea [3], a preluat, aşa cum era de aşteptat, 80-90% din efectul perturbaţiilor. În cazul structurii din figura 2, pentru vîrful coloanei este realizată, în

fapt, o structură de reglare combinată, după perturbaţie şi după abatere. Acţiunea regulatorului după abatere AC, concretizată prin modificarea lui α_m, încetează numai atunci cînd $y_D = y_{DI}$, prescrierea y_{DI} avînd o valoare situată puţin peste 92%. Prin această acţiune, după abatere, a regulatorului AC se elimină, de fapt, restul de 10-20% din efectul perturbaţiilor, care "a scăpat" datorită imperfecţiunii reglării după perturbaţie. Reglarea după abatere prin intermediul regulatorului AC poate fi privită, de altfel, şi ca o adaptare continuă a modelului matematic de conducere alcătuit din relaţiile (1-4).

Modelul matematic dinamic MMD, al cărui rol este cunoscut [4], este alcătuit din elementele de ordinul întîi cu timp mort (5) şi (6).

Conducerea optimală automată

Coloanele pentru produse finite, aşa cum este şi coloana pentru separarea propenei de chimizare din cadrul instalaţiei de cracare catalitică, prezintă un interes aparte din punctul de vedere al conducerii optimale. Acest interes are în vedere recuperarea cît mai completă a componentului mai valoros în condiţiile unui efort energetic cît mai mic, aspecte care au fost exprimate cantitativ cu ajutorul funcţiei obiectiv [4,5]

$$\phi / F = (p_D - p_B)\, B x_B / F + c_o r_D\, V / F \quad \text{[lei/kmol]}. \qquad (8)$$

Primul termen din expresia (8) este asociat recuperării produsului mai valoros, iar cel de-al doilea - efortului de operare al coloanei. Minimizarea acestei funcţii obiectiv a permis determinarea valorii optimale a concentraţiei x_B a componentului mai valoros, propena în cazul de faţă, la baza coloanei.

Modul în care variază funcţia obiectiv (8) cu perturbaţiile x_B şi F a fost analizat şi prezentat, pentru o coloană similară de separare a propenei de chimizare, în lucrarea autorilor [3]. În cele ce urmează vor fi subliniate unele aspecte noi legate de funcţia obiectiv, de utilizarea modelului matematic de conducere şi de structura sistemului de conducere optimală automată.

Astfel, ţinînd seamă de relaţiile (1-4), expresia funcţiei obiectiv (8) devine:

$$\phi/F = \frac{(p_D - p_B)\, x_B\, (x_D - x_F)}{x_D - x_B} + \frac{c_o r_D (x_F - x_B)}{x_D - x_B} \times$$

$$\times \{1 + \frac{1}{x_F} / [(\frac{\alpha_m}{S^{1/N}})^2 - 1]\}, \qquad (9)$$

şi evidenţiază în mod explicit dependenţa lui ϕ de x_B, în condiţiile perturbaţiilor x_F şi F. Mărimile p_D, p_B, c_o, r_D, N, α_m şi x_D sînt parametri.

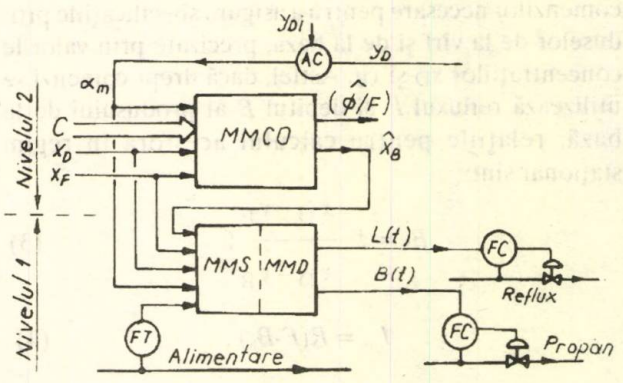


Fig.3. Structura sistemului de conducere optimală automată: MMS - model matematic staţionar; MMD - model matematic dinamic; MMCO - model matematic de conducere optimală; ϕ - valoarea optimală a funcţiei obiectiv; x_B - valoarea optimală a concentraţiei propenei la baza coloanei; $C^T = [N\ r_D\ c_o\ p_D\ p\ B]$.

Expresia (9) a funcţiei obiectiv evidenţiază un aspect suplimentar, şi anume importanţa adaptării modelului matematic de conducere prin ajustarea permanentă a lui α_m cu ajutorul comenzii regulatorului după abatere AC. Aşadar, procesul de adaptare a modelului prezintă importanţă practică atît pentru nivelul reglării, cît şi pentru nivelul ierarhic superior, cel al conducerii optimale.

În figura 3 este evidenţiată structura ierarhică a sistemului de conducere optimală automată. La nivelul *1* este situat sistemul de reglare automată după perturbaţie, care primeşte drept prescriere, de la nivelul *2*, destinat conducerii optimale, valoarea optimală x_B a concentraţiei propenei în produsul propan de la baza coloanei. După cum se observă din figura 3, nivelul *2*, asociat conducerii optimale, are două mărimi de ieşire: valoarea optimală a funcţiei obiectiv ϕ şi valoarea optimală a concentraţiei propenei la bază x_B.

Principalele regimuri dinamice, cauzate de variaţiile debitului F al alimentării, se manifestă la nivelul *1*, cel al reglării automate, unde sistemul de reglare după perturbaţie intervine în mod eficient. Toate celelalte mărimi, perturbaţii şi parametri au variaţii cu frecvenţe mult mai mici, fapt pentru care conducerea optimală în regim staţionar satisface din plin cerinţele de calitate ale sistemului.

Considerente tehnico-economice

Efectul economic reprezintă unul dintre cele mai importante criterii care justifică introducerea sistemelor automate evoluate. În cazul coloanelor de fracţionare de tipul celor prezentate în lucrare, efectul economic rezultă din:

- mărirea producţiei de produs mai valoros, propena de chimizare în cazul de faţă, prin păstrarea unei calităţi cît mai apropiate de specificaţii, restul, pînă la 100%, fiind componentul mai ieftin, propanul, pentru coloana

care face obiectul acestei lucrări;

- menţinerea lui Bx_B, deci a prezenţei produsului mai valoros, în produs mai puţin valoros, la limite justificate din punctul de vedere al efortului energetic;

- reducerea consumului energetic în conformitate cu strategia de conducere optimală adoptată.

Conform acestor precizări, efectul economic EC se poate exprima cantitativ cu relaţia:

$$EC = VP^{SA\text{-}E} - VP^{SA\text{-}C} + EO^{SA\text{-}C} - EO^{SA\text{-}C}, \quad (10)$$

unde valoarea producţiei VP, obţinută în condiţiile prezenţei sistemului automat convenţional SA-C, respectiv a sistemului automat evoluat SA-E, se calculează cu relaţia:

$$VP = p_D D + p_B B \text{ [lei/h]}, \quad (11)$$

aplicată pentru cele două situaţii.

Pentru un caz concret, frecvent în operarea coloanei de separare a propenei de chimizare, cu sistemul automat convenţional, fie $F = 130$ kmol/h; $x_F = 0,7$; $x_D = 0,925$; $x_B = 0,05$; $p_D = 3\,100$ lei/t propenă, produs conform, şi $p_B = 1\,500$ lei/t propan. Prin adoptarea modelului matematic a rezultat $\alpha_m = 1,147$ şi $N = 70$.

În aceste condiţii rezultă:

$$B = F\frac{x_D - x_F}{x_D - x_F} = 130\frac{0,925 - 0,7}{0,925 - 0,05} =$$

$$= 33,428 \text{ kmol/h} = 1,47 \text{ t/h};$$

$$D = F - B = 130 - 33,428 = 96,572 \text{ kmol/h} = 4,06 \text{ t/h};$$

$$VP^{SA\text{-}C} = 3\,100 \cdot 4,06 + 1\,500 \cdot 1,47 =$$

$$= 14\,791 \text{ lei/h} = 118\,300\,000 \text{ lei/an}.$$

O măsură expresivă a efortului de operare este dată de produsul dintre costul combinat al vaporizării şi condensării unei tone de distilat c_o, căldura latentă de vaporizare a distilatului r_D şi debitul de vapori V:

$$EO = c_o r_D V \text{ [lei/h]}. \quad (12)$$

Valori concrete asociate coloanei de separare a propenei de chimizare:

$c_o = 0,2 \cdot 10^{-3}$ lei/kcal; $r_D = 68,5$ kcal/kg.

Pentru starea de referinţă, presupusă pentru sistemul automat, se calculează:

$$S = \frac{x_D / x_B}{(1-x_D)(1-x_B)} = \frac{0,925 / 0,05}{(1-0,925)(1-0,05)} = 234$$

$$\frac{1}{R} = x_F\left(\left(\frac{\alpha_m}{S^{1/N}}\right)^2 - 1\right) = 0,7\left(\left(\frac{1,147}{234^{1/70}}\right)^2 - 1\right) = 0,088;$$

$$R = 11,36;$$

$$V = D(R+1) = 96,57 \cdot 12,36 = 1194 \text{ kmol/h} = 50,13 \text{ t/h};$$

$$EO^{SA\text{-}C} = c_o r_D V = 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot 68,5 \cdot 10^3 \cdot 50,13 =$$
$$= 686,78 \text{ lei/h} = 5\,490\,000 \text{ lei/an}.$$

Pentru sistemul automat evoluat, fie $x_D = 0,905$, valoare realizată curent cu sistemul implementat, prezentat în figura 3.

Sistemul fiind optimal, minimizarea funcţiei obiectiv (9) conduce la rezultatul $x_B = 0,066$. În continuare, urmînd pentru sistemul automat evoluat aceleaşi calcule cu cele prezentate, însă pentru :

$$x_D = 0,905 \text{ şi } x_B = 0,066,$$

se obţin:

$B = 1,398$ t/h; $D = 4,126$ t/h;
$VP^{SA\text{-}E} = 119\,100\,000$ lei/an; $S = 134,8$;
$R = 10,95$; $V = 45,18$ t/h;
$EO^{SA\text{-}E} = 4\,952\,000$ lei/an.

Aplicînd relaţia (10) se obţine:

$$EO = 119\,100\,000 - 118\,300\,000 + 5\,490\,000 -$$
$$- 4\,952\,000 = 1\,338\,000 \text{ lei/an}.$$

Rezultatul obţinut este semnificativ, fiind datorat în proporţie de circa 60% creşterii producţiei de produs mai valorors, propena de chimizare, restul de 40% fiind obţinut din reducerea efortului energetic.

Observaţiile efectuate de-a lungul unui an de funcţionare a sistemului automat evoluat au confirmat rezultatul calculelor prezentate. Autorii articolului şi operatorii instalaţiei au remarcat atît o reducere evidentă a consumului de abur, cît şi o reglare mai precisă a calităţii propenei, reflectată prin valorile mult mai apropiate faţă de concentraţia prescrisă, ceea ce a condus la creşterea producţiei de propenă, prin prezenţa în produsul conform a unei cantităţi mai mari de propan.

Sistemul automat evoluat s-a dovedit performant şi în cazul obţinerii unei propene de chimizare cu o puritate sporită în raport cu cea obişnuită, de 92%.

Efectul economic evidenţiat prin calculele prezentate şi confirmat experimental este în concordanţă cu cel cunoscut în domeniu,sistemele automate evoluate implementate în instalaţiile existente fiind amortizate într-o perioadă de 1-3 ani.

Un alt avantaj al sistemului implementat constă în faptul că permite operarea mult mai uşoară faţă de situaţia anterioară. Dacă sistemul automat convenţional din figura 1 necesită intervenţia frecventă a operatorilor asupra comenzilor debit de abur şi reflux, dictate de reglarea manuală a calităţii produselor separate, sistemul automat evoluat din figura 3 a preluat în

totalitate aceste sarcini ale operatorilor, fiind necesară numai supravegherea normală a funcţionării acestuia.

Concluzii

În lucrare a fost prezentată structura unui sistem de conducere optimală automată a unei coloane de separare a propenei de chimizare, sistem care a fost implementat de autori în cadrul unei instalaţii de concentrare şi separare a gazelor asociate unei cracări catalitice în strat fluidizat.

Sînt prezentate caracteristicile de bază ale coloanei, modelul matematic de conducere utilizat, structura sistemului automat evoluat şi considerentele tehnico-economice. Soluţia autorilor de adaptare automată a modelului matematic de conducere s-a dovedit performantă, contribuind efectiv la creşterea acurateţei sistemului atît la nivelul reglării automnate după perturbaţie, cît şi la cel al conducerii optimale.

Notaţii

a - constantă de timp;
b - constantă de scală;
B - debitul produsului de la bază;
c - costul cumulat al vaporizării şi condensării;
D - debitul distilatului;
EC - efectul economic (beneficiul);
EO - efortul de operare;
F - debitul alimentării coloanei;
K,T - parametri de acordare;
L - debitul refluxului;
N - numărul de echilibre;
p - cost;
Q - debitul de căldură;
R - raţia de reflux;
r - căldura de vaporizare a distilatului;
S - factorul de separare;
V - debitul de vapori;
VP - valoarea produselor;
t - timp;
x,y - concentraţiile componentului mai volatil în fază lichidă, respectiv vapori;
α - volatilitatea relativă;
ϕ – funcţie obiectiv;
τ – timpul mort;

Indici inferiori

B - bază;
D - distilat;
DI - asociat valorii prescrise;
F - alimentare;
i - integrator;
L - reflux;
m - mediu;
mo - asociat egalităţii valorilor prescrisă şi curentă;
r - refierbător;
s - staţionar.

Indici superiori

SA-C - sistem automat convenţional;
SA-E - sistem automat evoluat.

Bibliografie

1. BILLET, R., "Industrielle Distillation", Verlag Chemie G BH, Weinheim, 1973.
2. JAFAREY, A., DOUGLAS, M.J. şi McAVOY, J.T., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 18, nr.2, 1979.
3. MARINOIU, V., PARASCHIV, N. şi PĂTRĂŞCOIU, C., Rev.Chim. (Bucureşti), 37, nr.11, 1986.
4. MARINOIU, V. şi PARASCHIV, N. "Automatizarea proceselor chimice", Ed.Tehnică Bucureşti, 1990.
5. SHINSKEY, G.F., "Distillation Control for Productivity and Energy Conservation", McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
6. STRĂTULĂ, C., "Fracţionarea, principii şi metode de calcul", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1986.

Intrat în redacţie: 31.10.1990

RADU I. IATAN
CARMEN FILIMON

Calculul asamblărilor cu flanşe şi cleme. II

C.Z.:66.023.23.002.72

The paper deals with the determination of the state of stress developed in the assembly components mentioning that the stress is in the elastic range. In the end, examples of the theoretical results are given at the same time indicating a method of geometrical optimization of the construction. The method is correlated to the intensity of the stress.

Продолжается рассмотрение возможностей установления состояний напряжения в составляющих элементах соединений, указывая, что на сей раз нагрузки расположены в эластичной области. Вконце работы даются примеры применения полученных теоретических результатов и в то же время указан способ оптимизации конструкции с геометрической точки зрения, коррелированной с интенсивностью состояния нагрузки.

1.2. Starea de tensiuni

Expresiile tensiunilor corespunzătoare *elementului cilindric 1* se prezintă sub forma:

$$\sigma_1(p) = 0{,}5\, p r_{m1}/\delta_1; \quad \sigma_2(p) = p r_{m1}/\delta_1;$$

$$\sigma_1(M_{o1}) = \pm \frac{6M_{o1}}{\delta_1^2}(\cos k_1x_1 + \sin k_1x_1)e^{-k_1x_1};$$

$$\sigma_1(Q_{o1}) = \pm \frac{6Q_{o1}}{k_1\delta_1^2}\, e^{-k_1x_1}\sin k_1x_1;$$

$$\sigma_2(M_{o1}) = \pm \frac{6\mu M_{o1}}{\delta_1^2}(\cos k_1x_1 + \sin k_1x_1)e^{-k_1x_1}; \quad (12)$$

$$\sigma_2(Q_{o1}) = \pm \frac{6\mu Q_{o1}}{k_1\delta_1^2}\, e^{-k_1x_1}\sin k_1x_1;$$

$$\sigma_2(T_{x1}) = \frac{2k_1r_{m1}}{\delta_1}[k_1M_{o1}(\cos k_1x_1 - \sin k_1x_1)e^{-k_1x_1} + Q_{o1}\, e^{-k1x_1}\cos k_1x_1];$$

$$\sigma_1 = \sigma_1(p) + \sigma_1(M_{o1}) + \sigma_1(Q_{o1});$$

$$\sigma_2 = \sigma_1(p) + \sigma_2(M_{o1}) + \sigma_2(Q_{o1}) + \sigma_2(T_{x1});$$

în care x_1 este cota curentă măsurată în lungul generatoarei, începînd de la planul de separare a elementului 2. Semnul plus din relaţiile anterioare se ia pentru fibrele interioare ale peretelui elementului cilindric 1, iar semnul minus pentru fibrele exterioare (fig.2).

În *elementul inelar 2*, tensiunile radiale dezvoltate cu aceeaşi intensitate pe toată înălţimea lui au expresia [5]:

$$\sigma_{r2h} = \frac{1}{r_{e2}^2 - r_i^2}[r_i^2(1 - \frac{r_{e2}^2}{r^2})(p - \frac{r_{m1}}{r_i h_2}Q_{o1}) - r_{e2}(1 - \frac{r_i^2}{r_2})(F_o + Q_{o2})\frac{r_1}{h_2}], \quad (13)$$

în timp ce tensiunile care apar datorită efectului de încovoiere au expresia [5]:

$$\sigma_{r2î} = \frac{6}{(r_{e2}^2 - r_i^2)h_2^2}\{r_1 r_{e2}(1 - \frac{r_i^2}{r^2})[M_{o2} + (Q_{o2} + F_o)(h_{21} - \frac{1}{2}h_2)] r_1 - r_i(\frac{r_{e2}^2}{r_1} - 1)[M_{o1} -$$

Nota I a apărut în Rev. Chim.(Bucureşti), 42,nr.1-3, 1991, p.117.

Prof. dr. ing.RADU I.IATAN,Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Mecanică.
Ing. CARMEN FILIMON, Întreprinderea de Utilaj Chimic - Rîmnicu - Vîlcea.

$$-Q_{o1}\frac{h_2}{2})r_{m1}+m_{2e}r_{m2}]\}. \quad (14)$$

Pentru a putea stabili intensităţile stărilor de tensiuni se apelează la relaţiile:

$$\sigma^{s}_{r2}=\sigma_{r2h}-\sigma_{r2\hat{i}}, \quad (15)$$

pentru fibrele superioare, respectiv:

$$\sigma^{i}_{r2}=\sigma_{r2h}+\sigma_{r2\hat{i}}, \quad (16)$$

pentru fibrele interioare ale inelului 2 (cele aflate în contact cu garnitura pentru etanşare).

Tensiunile inelare care au aceeaşi valoare pe toată înălţimea inelului 2 au expresia [5]:

$$\sigma_{\theta 2h}=\frac{1}{r^2_{e2}-r^2_i}[r^2_i(1+\frac{r^2_{e2}}{r^2})(p-\frac{r_{m1}}{r_i h_2}Q_{o1})-$$

$$-r_{e2}(1+\frac{r^2_i}{r_2})(F_o+Q_{o2})\frac{r_1}{h_2}], \quad (17)$$

iar tensiunile inelare datorită efectului de încovoiere au formula [5]:

$$\sigma_{\theta 2\hat{i}}=\frac{6}{(r^2_{e2}-r^2_i)h_2^2}\{r_1 r_{e2}(1+\frac{r^2_i}{r^2})[M_{o2}+$$

$$+(Q_{o2}+F_o)(h_{21}-\frac{1}{2}h_2)]r_1-r_i(1+\frac{r^2_{e2}}{r_1})[M_{o1}-$$

$$-\frac{1}{2}Q_{o1}h_2)r_{m1}+m_{2e}r_{m2}]\}. \quad (18)$$

Tensiunile inelare totale pot fi evaluate cu relaţiile:

$$\sigma^{s}_{\theta 2}=\sigma_{\theta 2h}-\sigma_{\theta 2\hat{i}}\}, \quad (19)$$

pentru fibrele superioare, respectiv

$$\sigma^{i}_{\theta 2}=\sigma_{\theta 2h}+\sigma_{\theta 2\hat{i}}, \quad (20)$$

pentru fibrele inferioare ale elementului inelar 2.

În relaţiile (14) - (19) se are în vedere domeniul $r \in [r_i, r_{e2}]$.

Tensiunile echivalente, în orice punct al secţiunii transversale a inelului 2, se recomandă a se calcula după teoria a IV-a de rezistenţă.

Pentru *elementul inelar 3* (fig.2) tensiunile radiale dezvoltate, cu aceeaşi intensitate pe toată înălţimea sa, au expresia [5]:

$$\sigma_{r3h}=\frac{1}{(r^2_{e3}-r^2_{i3})h_3}[r_1 r_{i3}(1-\frac{r^2_{e3}}{r^2})(Q_{o2}+F_o)+$$

$$+r_{m4}r_{e3}(1+\frac{r^2_{i3}}{r^2})Q_{o3}]; \quad (21)$$

în timp ce tensiunile radiale date de efectul de încovoiere pot fi evaluate cu formula [5]:

$$\sigma_{r3\hat{i}}=\frac{6}{(r^2_{e3}-r^2_{i3})h_{32}}\{r_{e3}(1-\frac{r^2_{i3}}{r^2})[m_{3e}r_{m3}-$$

$$-(M_{o3}+Q_{o3}\frac{h_3}{2})r_{m4}]-r_{i3}r_1(\frac{r^2_{e3}}{r_1{}^2}-1)[M_{o2}+$$

$$+(F_o+Q_{o2})(h_{31}-\frac{1}{2}h_3)]\} \quad (22)$$

în care:

$$m_{3e}=P_4(r_{m4}-r_{m3})+F_v(r_{m3}-r_1). \quad (23)$$

Tensiunile radiale totale se calculează mai departe cu relaţiile:

$$\sigma^{s}_{r3}=\sigma_{r3h}+\sigma_{r3\hat{i}}\}, \quad (24)$$

pentru fibrele superioare, respectiv

$$\sigma^{i}_{r3}=\sigma_{r3h}-\sigma_{r3\hat{i}}, \quad (25)$$

pentru fibrele inferioare (cele dinspre elementul intermediar 4).

Pentru tensiunile inelare, cu valoare constantă pe înălţimea inelului 3, poate fi utilizată expresia [5]:

$$\sigma_{\theta 3h}=\frac{1}{(r^2_{e3}-r^2_{i3})h_3}[r_1 r_{i3}(1+\frac{r^2_{e3}}{r^2})(Q_{o2}+F_o)+$$

$$+r_{m4}r_{e3}(1+\frac{r^2_{i3}}{r^2})Q_{o3}]; \quad (26)$$

iar cele datorită încovoierii cu formula [5]:

$$\sigma_{\theta 3\hat{i}}=\frac{6}{(r^2_{e3}-r^2_{i3})h_3^2}\{r_{e3}(1+\frac{r^2_{i3}}{r^2})[m_{3e}r_{m3}-$$

$$-(M_{o3}+Q_{o3}\frac{h_3}{2})r_{m4}]-r_{i3}r_1(1+\frac{r^2_{e3}}{r^2})[M_{o2}+$$

$$+(F_o+Q_{o2})(h_{31}-\frac{1}{2}h_3)]\} \quad (27)$$

Evident că şi în acest caz tensiunile totale pot fi calculate cu relaţiile:

$$\sigma^{s}_{\theta 3} = \sigma_{\theta 3h} + \sigma_{\theta 3\hat{i}}, \quad (28)$$

pentru fibrele superioare ale elementului inelar 3 şi:

$$\sigma^{i}_{\theta 3} = \sigma_{\theta 3h} - \sigma_{\theta 3\hat{i}}, \quad (29)$$

pentru fibrele inferioare.

Pentru relaţiile (20) - (28) trebuie considerat intervalul $r \in [r_{i3}, r_{e3}]$.

Avînd în vedere că elementul cilindric 4 este scurt (are lungimea mai mică decît lungimea semiundei corespunzătoare razei medii şi grosimii acestuia [1]) trebuie să se ia în calcul momentul unitar încovoietor:

$$M_{ox} = M_{o3}\{(\cos k_4 x_4 + \sin k_4 x_4)e^{-k_4 x_4} - [\cos(k_4(h_4 - x_4)) + \sin(k_4(h_4 - x_4))]e^{-k_4(h_4 - x_4)}\} - \frac{1}{k_4} Q_{o3}[e^{-k_4 x_4}\sin k_4 x_4 - e^{-k_4(h_4 - x_4)}\sin(k_4(h_4 - x_4))] \quad (30)$$

în care x_4 este cota curentă măsurată în lungul generatoarei cilindrului 4, începînd de la planul de separare al acestuia de inelul 3 (fig.2), respectiv efortul inelar

$$T_{x4} = 2k_4 r_{m4} < k_4 M_{o3}\{(\cos k_4 x_4 - \sin k_4 x_4)e^{-k_4 x_4} - [\cos(k_4(h_4 - x_4)) - \sin(k_4(h_4 - x_4))]e^{-k_4(h_4 - x_4)}\} - Q_{o3}[e^{-k_4 x_4}\cos k_4 x_4 + e^{-k_4(h_4 - x_4)}\cos(k_4(h_4 - x_4))] > \quad (31)$$

Tensiunile axiale pot fi calculate astfel cu relaţia:

$$\sigma_{14x} = \pm \frac{6}{\delta_4^2} M_{ox} + \frac{P_4}{\delta_4} \quad (32)$$

iar cele inelare cu formula:

$$\sigma_{24x} = \pm \frac{6\mu}{\delta_4^2} M_{ox} + \frac{T_{x4}}{\delta_4} \quad (33)$$

Semnul plus din relaţiile precedente va fi ales pentru fibrele interioare ale elementului 4 (fig.2), iar semnul minus pentru fibrele exterioare.

Tensiunile echivalente se calculează, atît la suprafaţa interioară cît şi la cea exterioară a cilindrului 4, cu ajutorul teoriei a IV-a de rezistenţă.

2. Exemplificare

Pentru acest lucru se are în vedere o asamblare cu flanşe şi cleme, cu următoarele caracteristici principale:

$r_{el} = 125$ mm; $E = 2 \times 10^5$ MPa; $\mu = 0{,}3$; $r_{e2} = 163$ mm; $\Delta T_1 = 65^{\circ}C$; $\Delta T_2 = 60^{\circ}C$; $\Delta T_3 = 55^{\circ}C$; $\Delta T_4 = 40^{\circ}C$ (valori acceptate la suprafeţele mediane ale elementelor asamblării, menţionate prin indicele inferior);

$r_{eg} = 155$ mm; $r_{ig} = 125$ mm; $r_{i4} = 165$ mm; $p = 2$ MPa; $\alpha_T = 11{,}9 \times 10^{-6}\ ^{\circ}C^{-1}$; $j_{o1} = 5$ mm; $j_{o3} = 2$ mm; $b_o = 30$ mm; $a = 25$ mm; $h_g = 3$ mm.

În cadrul acestei exemplificări s-a realizat un program adecvat de calcul care are în vedere ca variabile: grosimea δ_1 a peretelui ţevii 1, grosimea h_2 a inelului 2, unghiul α de înclinare a suprafeţei de contact a elementelor 2 şi 3, grosimea δ_4 a elementului 4, grosimea h_3 a inelului 3, înălţimea j_{o2} a inelului 3 (fig.1). Programul realizat în cadrul catedrei Utilaj tehnologic chimic din Institutul Politehnic-Bucureşti, pe un calculator CE 119 S, determină mai întîi mărimile ajutătoare:

$$r_i = r_{el} - \delta_1; r_{m2} = (r_i + r_{e2})/2; r_{mg} = (r_{eg} + r_{ig})/2;$$
$$r_{m1} = r_i + \delta_1/2; r_{i4} = r_{e2} + j_{o3}; r_{e4} = r_{e3} =$$
$$= r_{i4} + \delta_4; r_{m4} = (r_{i4} + r_{e4})/2; r_{i3} = r_{i1} + j_{o1};$$
$$r_{m3} = (r_{i3} + r_{e3})/2; h_{21} = h_2 - (\mathrm{atg}\,\alpha)/2;$$
$$h_3 = j_{o2} + (r_{i4} - r_{i3})\mathrm{tg}\,\alpha; h_4 = 2h_2 + h_g -$$
$$- 2(a + j_{o3})\mathrm{tg}\,\alpha$$

şi încărcările exterioare date de presiune [3,4], după care se trece la estimarea factorilor de amortizare, a rigidităţilor cilindrice şi a celorlalte funcţii necesare pentru stabilirea elementelor matricei factorilor de influenţă. Odată scrise expresiile factorilor de influenţă, cît şi ale termenilor liberi ai sistemului algebric liniar (4), urmează subrutina pentru rezolvarea propriu-zisă a acestuia. Eforturile tăietoare şi momentele unitare încovoietoare de legătură, stabilite în acest mod, se folosesc mai departe la calculul tensiunilor dezvoltate

Cu datele iniţiale adoptate pentru exemplificarea prezentată se obţin, funcţie de variabilele enunţate, valorile tensiunilor echivalente, dintre care o parte sînt redate de figurile 3 - 7. Din analiza acestor figuri se constată următoarele:

a. Cum era de aşteptat, odată cu îndepărtarea de planul de separare a elementului 1 de 2 se constată o atenuare pronunţată a tensiunilor echivalente, tinzînd către valorile de membrană. Pentru diferite valori ale unghiului α se remarcă o minimizare a tensiunilor la $x_1 = 0$, care se aplatizează odată cu creşterea valorilor lui x_1. Valorile minime ale tensiunilor echivalente se obţin pentru $\alpha = 25^{\circ}$, la suprafaţa interioară a peretelui cilindrului 1, în timp ce pentru suprafaţa exterioară a peretelui tensiunile echivalente rezultă pentru $\alpha = 20^{\circ}$, în funcţie de caracteristicile mecanice ale materialului de construcţie a ţevii 1, proiectantul poate alege, pentru acest caz, valoarea corespunzătoare a unghiului.

b. Pentru inelul 2, din figurile 5 şi 6, se observă că pentru suprafaţa interioară (cea în contact cu garnitura pentru etanşare), la interiorul acestuia se remarcă valori maxime ale tensiunilor echivalente pentru $\alpha = 20^{\circ}$, valori care se atenuează către suprafaţa exterioară a

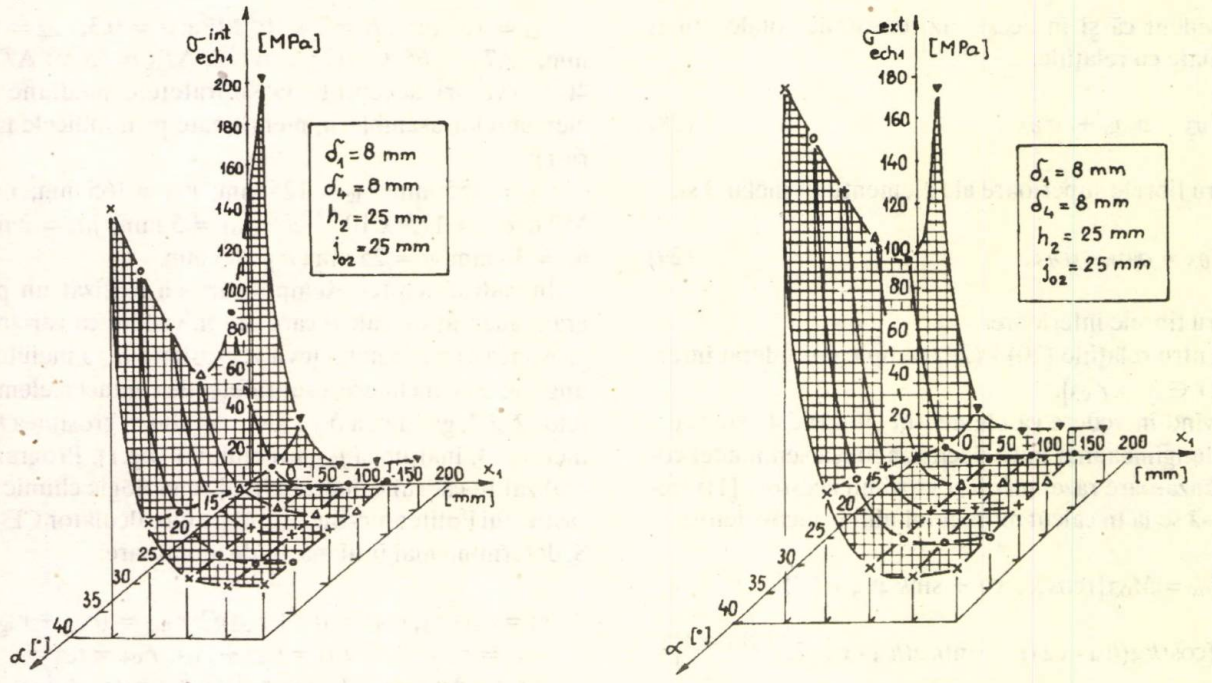


Fig.3. Tensiuni echivalente dezvoltate pe elementul 1, pentru grosimea peretelui elementului 4 de 8 mm:
a - la suprafaţa interioară; b - la suprafaţa exterioară.

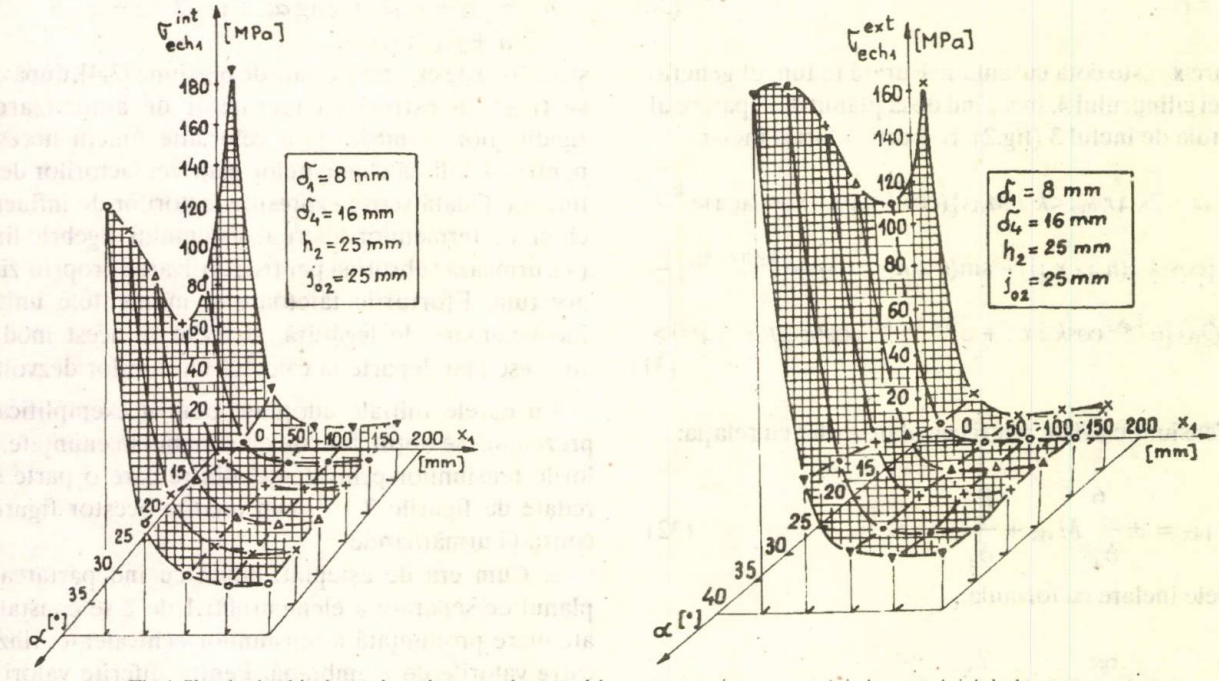


Fig.4. Tensiuni echivalente dezvoltate pe elementul 1, pentru grosimea peretelui elementului 4 de 16 mm:
a - la suprafaţa interioară; b - la suprafaţa exterioară.

inelului menţionat. Pentru suprafaţa superioară a inelului 2 se observă că tensiunile echivalente au valori minime pentru $\alpha = 20^{\circ}$, după care acestea se reduc către suprafaţa exterioară, cu un minim, totuşi, la valori mai mici ale unghiului.

c. Pentru inelul 3 tensiunile echivalente se reduc valoric odată cu mărirea lui α şi scad, de asemenea, de la interiorul acestuia către exterior.

d. Pentru elementul cilindric 4, tensiunile echivalente sînt cu mult mai mici decît celelalte valori menţionate anterior.

Fără a realiza o optimizare constructivă de detaliu, iată că din cele prezentate se poate concluziona, că valorile recomandate pentru unghiul α, pentru construcţia analizată, se situează între 20 - 30°, evident cu compararea tuturor tensiunilor echivalente maxime cu rezistenţele admisibile ale materialelor de construcţie alese, în condiţiile caracteristice de funcţionare, de probare sau de prestrîngere.

Notaţii

M_{ox}- moment unitar încovoietor dezvoltat la cota curentă x_4 datorită sarcinilor de legătură M_{o3} şi Q_{o3},

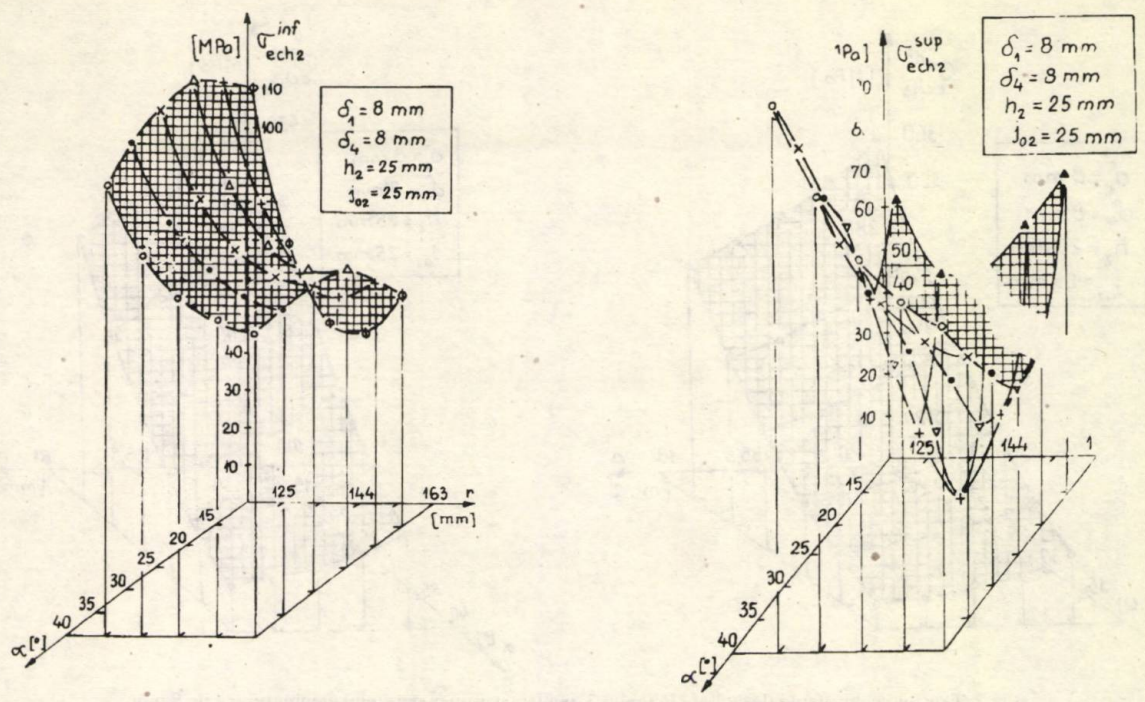


Fig.5. Tensiuni echivalente dezvoltate în inelul 2, pentru grosimea peretelui elementului 4 de 8 mm:
a - la suprafaţa inferioară; b - la suprafaţa superioară.

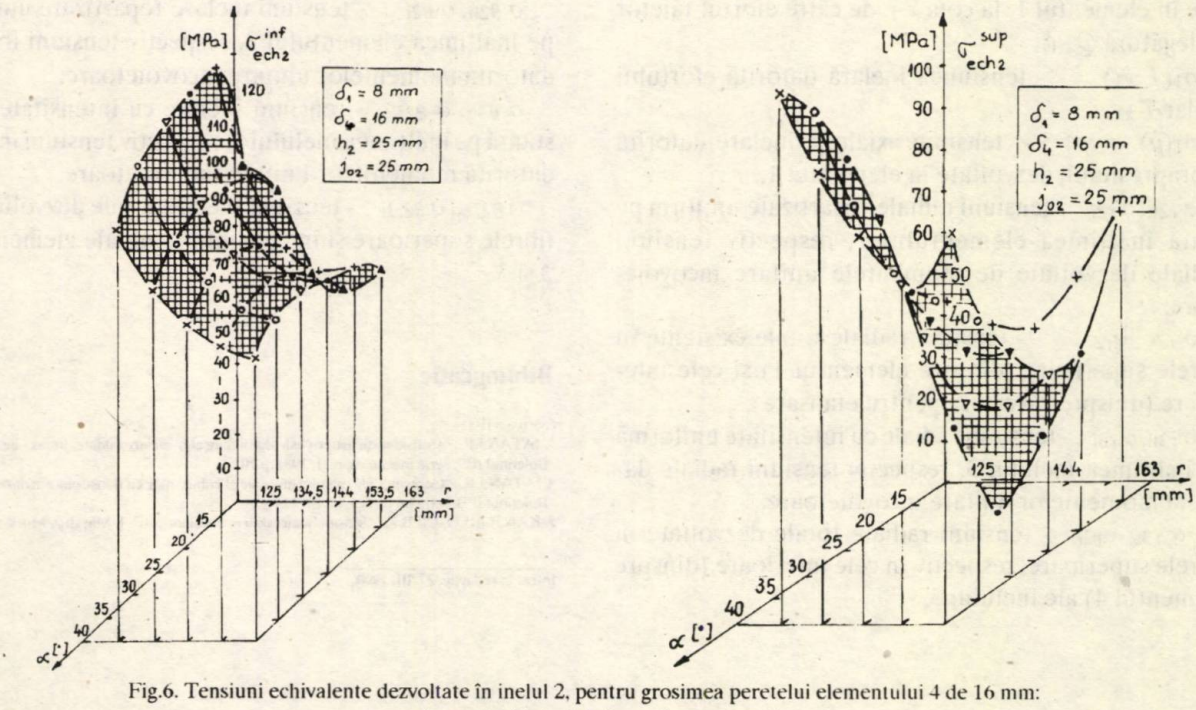


Fig.6. Tensiuni echivalente dezvoltate în inelul 2, pentru grosimea peretelui elementului 4 de 16 mm:
a - la suprafaţa inferioară; b - la suprafaţa superioară.

calculat cu formula (30);

P_4- efortul axial dezvoltat pe elementul cilindric 4;

T_{x1}- efort inelar dezvoltat pe elementul 1 datorită momentului unitar încovoietor M_{o1} şi a efortului tăietor de legătură Q_{o1};

T_{x4} - efort inelar dezvoltat la cota curentă x_4 de sarcinile de legătură M_{o3} şi Q_{o3}, calculat cu relaţia (31);

a - proiecţia lăţimii de contact între elementele 2 şi 3 (fig.1);

b_o- lăţimea garniturii pentru etanşare;

h_g- grosimea garniturii pentru etanşare;

m_{3e}- moment unitar încovoietor echivalent dezvoltat pe inelul 3, calculat cu formula (23);

x_1, x_4- cote curente măsurate în lungul generatoarelor elementelor cilindrice 1 şi 4;

σ_1, σ_2 - tensiuni axiale şi inelare totale dezvoltate în cilindrul 1 sub acţiunea suprapresiunii şi a sarcinilor de legătură;

$\sigma_1(M_{o1})$, $\sigma_2(M_{o1})$ - tensiuni axiale şi inelare datorită momentului unitar încovoietor M_{o1}, dezvoltate în elementul cilindric 1, la cota x_1;

$\sigma_1(Q_{o1})$, $\sigma_2(Q_{o1})$ - tensiuni axiale şi inelare dezvol-

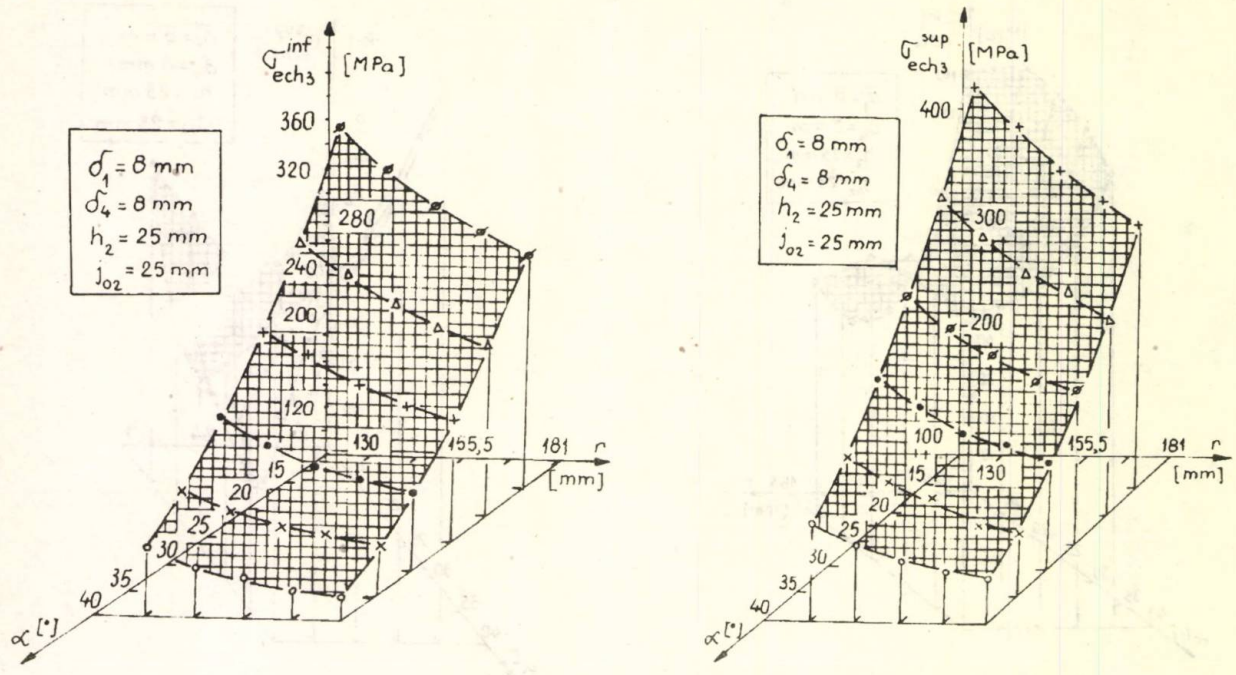


Fig.7. Tensiuni echivalente dezvoltate în inelul 3, pentru grosimea peretelui elementului 4 de 8 mm:
a - la suprafaţa inferioară; b - la suprafaţa superioară.

tate în elementul 1, la cota x_1, de către efortul tăietor de legătură Q_{o1};

$\sigma_1(T_{x1})$ - tensiunea inelară datorită efortului inelar T_{x1};

$\sigma_1(p)$, $\sigma_2(p)$ - tensiuni axiale şi inelare datorită suprapresiunii, dezvoltate în elementul 1;

σ_{r2h}, σ_{r2i} - tensiuni radiale repartizate uniform pe toată înălţimea elementului 2, respectiv tensiuni radiale dezvoltate de momentele unitare încovoietoare;

σ_{r2s} , σ_{r2i} - tensiuni radiale totale existente în fibrele superioare (dinspre elementul 1) şi cele inferioare (dinspre garnitura pentru etanşare);

σ_{r3h}, σ_{r3i} - tensiuni radiale cu intensitate uniformă pe înălţimea inelului 3, respectiv tensiuni radiale datorită momentelor unitare încovoietoare;

σ_{r3s}, σ_{r3i} - tensiuni radiale totale dezvoltate în fibrele superioare, respectiv în cele inferioare (dinspre elementul 4) ale inelului 3;

$\sigma_{\theta 2h}$, $\sigma_{\theta 2i}$ - tensiuni inelare repartizate uniform pe înălţimea elementului 2, respectiv tensiuni inelare datorită momentelor unitare încovoietoare;

$\sigma_{\theta 3h}$, $\sigma_{\theta 3i}$ - tensiuni inelare cu intensitate constantă pe înălţimea inelului 3, respectiv tensiuni inelare datorită momentelor unitare încovoietoare;

$\sigma_{\theta 2.3s}$, $\sigma_{\theta 2.3i}$ - tensiuni inelare totale dezvoltate în fibrele superioare şi în cele inferioare ale elementelor 2 şi 3.

Bibliografie

(partea a II-a)
3. IATAN,I.R., "Consideraţii asupra calculului flanşelor inelare sudate, în fază de montaj", Buletinul IBP, seria mecanică, nr.1, 1981, p.101.
4. IATAN,I.R., "Contribuţii la calculul mecanic al îmbinărilor cu flanşe plate inelare sudate", Buletinul IPB, seria mecanică, nr.1, 1983, p.50.
5. KANTOROVICH,B.Z., "Maşini himiceskoi promîşlennosti", I. Maşghiz, Moskva, p.213.

Intrat în redacţie: 27. III. 1990.

IOAN LUPUŢIU
OVIDIU GEORGESCU

Coroziunea îmbinărilor sudate ale recipientelor

C.Z.:620.193:66.023.23

The paper presents several aspects of the corrosion of the welded joints of tanks in the refinery processing plants. The most frequent corrosion forms namely pitting corrosion, intergranular corrosion and crevice corrosion were treated and examples were given. The strength of various welded joints was then studied, the advantages and disadvantages of each being emphasized. In the end, suggestions for the avoidance and delaying of the corrodion process are made.

В работе описано несколько характерных аспектов коррозии сварных соединений ёмкостей функционирующих на действующих установках при нефтеперегонке. Рассматриваются чаше всего встречающиеся формы коррозии- точечной, растрескивания и интергранулярной с приведением примеров из практики установок. Исследована устойчивость разнЫх типов сварных соединений, причём выявлены преимущества и недостатки каждого соединения. В заключение рекомендуются ряд мер для замедления или избежания процесса коррозии.

1. Susceptibilitatea îmbinărilor sudate la defecte provocate de acţiunea corosivă a mediului de lucru

Îmbinarea prin sudare este modul cel mai frecvent de îmbinare a părţilor constituente ale utilajelor, în special, în cazul recipientelor sub presiune.

Din punct de vedere al rezistenţei, îmbinările sudate reprezintă părţile cele mai slabe ale unui înveliş, fapt pentru care în calcule se introduce coeficientul de slăbire Z (sau φ), care variază între valorile 0,6 şi 1[1]. Valorile ajung şi mai scăzute în cazul în care solicitarea este ciclică şi nu staţionară [2]. Aceste slăbiri sînt datorate procesului de sudare, unde este necesară o cantitate mare de căldură, care provoacă modificări ale structurii metalurgice a metalului în zona de tranziţie dintre metalul depus (*MA*) şi metalul de bază (*MB*) numită zonă influenţată termic (*ZIT*). Tot datorită procesului de sudare la cordonul de sudură (*CS*) pot apare: porozităţi, incluziuni, zgură, curbură excesivă şi/sau nepătrundere la rădăcină. De asemenea, datorită procesului de răcire, diferenţele structurale din *ZIT* se accentuează, la acestea adăugîndu-se şi intensificarea tensiunilor termice remanente [3–5]. Dacă în aceste condiţii mai apare şi acţiunea corosivă a mediului de lucru, posibilitatea apariţiei unui defect creşte simţitor. Orice amorsă în *CS* va grăbi procesul de coroziune.

Cele mai frecvente forme de coroziune care apar la îmbinările sudate sînt: coroziunea în pitting, coroziunea fisurantă şi coroziunea intergranulară [6–9].

2. Coroziunea în pitting

Apare la metale pasivabile cum sînt oţelul inoxidabil, aliaje de Ti,Al,Cu,Ni sau oţel carbon pe suprafaţa cărora se formează un film de protecţie de oxizi, straturi organice sau anorganice.

Peliculele de pasivitate se pot distruge datorită reactivităţii lor chimice sau din cauze mecanice. Mediile agresive, care pot provoca uşor coroziunea în puncte, sînt soluţiile de halogenuri, sulfuri, hipocloriţi etc. De asemenea, este favorizată de cationii metalelor cu mai multe grade de oxidare, cum ar fi clorurile ferice/feroase, cuprice/cuproase, mercurice/mercuroase etc. [10,11,14].

Ca urmare a distrugerii locale a filmului de pasivare, sudura şi zona de influenţă termică a oţelului inoxidabil austenitic W 1. 4571 curăţat cu pastă de decapare-pasivare (HNO_3 + HF) sînt afectate de coroziunea în pitting în soluţie aerată de 15% H_2SO_4. Adăugînd în această soluţie apa oxigenată dispar punctele de coroziune.

Cordoanele de sudură a rezervoarelor din oţel carbon pentru depozitarea benzinei *DA* cu conţinut în sulf 150 - 300 p.p.m. şi cloruri 10 - 20 p.p.m, sînt sensibile la

Ing. IOAN LUPUŢIU, S.C. ZECASIN S.A., Secţia de sinteze.
Dr. ing. OVIDIU GEORGESCU, Ş. C. PETROBRAZI S.A.

coroziunea în pitting. În operaţiile de umplere - golire a rezervorului, respectiv, udare - uscare a suprafeţei are loc la interfaţă formarea de elemente locale de coroziune, care se amplifică la cordoanele de sudură datorită supraînălţării asperităţilor, neomogenităţii şi eventualelor defecte din structură.

3. Coroziunea fisurantă (CF)

Această formă de coroziune se manifestă atunci cînd materialul are caracteristici fizico-mecanice ridicate, există un mediu corosiv şi un anumit nivel de tensiuni, toate acestea desfăşurîndu-se în timp. Agenţii corosivi specifici sînt clorurile, bazele în soluţii foarte concentrate, hidrogen sulfurat în soluţii apoase etc. Sensibilitatea sudurilor la coroziune fisurantă creşte odată cu mărimea valorii tensiunilor de tracţiune. Este greu de indicat valoarea minimă a tensiunii care produce această formă de coroziune, deoarece aceasta depinde de condiţiile de lucru. Dacă aceste condiţii sînt foarte severe, o tensiune internă, care corespunde ca valoare cu jumătate din limita de elasticitate, este suficientă pentru a provoca fisuri [9,15,16].

Riscul apariţiei *CF* creşte odată cu mărirea conţinutului în cloruri, fiind mai accentuat în domeniul pH = 3 - 8, coroziunea fiind de regulă transcristalină.

Utilajele din instalaţia de obţinere a clorurii de colină construite din oţeluri inoxidabile austenitice sînt rezistente la coroziune, însă filtrele amplasate la sfîrşitul procesului tehnologic sînt afectate de *CF* la cordoanele de sudură. În aceste utilaje se introduc clorură de colină în amestec cu cărbune activ măcinat şi pastă de celuloză care prin frecare deteriorează uşor stratul adsorbit, pasiv, de clorură de colină. Îndepărtarea stratului filtrant cu apă, în perioadele de opriri, duce la hidroliza clorurii de colină cu formare de acid clorhidric, ceea ce permite apariţia coroziunii în pitting $[HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(CH_3)].Cl + H_2O \longrightarrow [HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(CH_3)_3].OH + HCl$. În prezenţa tensiunilor existente, pittingul constituie germenele apariţiei *CF*.

De multe ori fenomenele de coroziune sînt amplificate de fenomene de eroziune. De exemplu, conductele din oţel carbon OLT 35 din circuitul turbopompei de la baza coloanei de fracţionare a gudronului D V din instalaţia de cocsare au fost afectate de coroziune-eroziune în *ZIT*. Se observă o distrugere masivă a *MB* şi a *CS*. Din determinările efectuate în laborator s-a constatat că viteza de coroziune este mică, însă în instalaţia industrială deteriorările au fost aşa de mari, încît în zonele menţionate s-a ajuns chiar la fisurarea conductei. Aceasta înseamnă că fenomenele de eroziune sînt mai energice decît cele de coroziune, între ele existînd o interdependenţă. Întîi acţionează corosiv agenţii chimici (componenţi cu sulf, cloruri, acizi naftenici) din mediul tehnologic, după care zonele respective sînt mai active, fiind susceptibile la coroziune. Mai mult, în îmbinările sudate apar tensiuni remanente cît şi tensiuni provenite din sarcinile de lucru. S-a constatat că, la îmbinările sudate ale teurilor deteriorarea este maximă, datorită influenţei tensiunilor remanente al căror nivel, la îmbinarea în teu prin sudură, depăşeşte tensiunile remanente din îmbinarea cap la cap.

4. Coroziunea intergranulară

Această formă de coroziune apare la oţelurile inoxidabile austenitice, alame, bronzuri etc. în contact cu agenţii agresivi din instalaţiile tehnologice (Cl^-, HS^-, NH_4^+, OH^- etc).

Metoda cea mai utilizată pentru a limita coroziunea intergranulară a oţelurilor austenitice Cr - Ni constă în a recurge la introducerea de elemente în aliaj care au afinitate mai pronunţată pentru carbon decît pentru crom. Printre aceste elemente Ti şi Nb sînt acelea care formează carburile cele mai stabile. Stabilizarea corespunzătoare a oţelurilor 18 Cr - 8 Ni cu Ti sau Nb suprimă aproape complet coroziunea intergranulară care apare în cazul oţelurilor nestabilizate după sudare sau la cele care au suferit o influenţă termică de scurtă durată. Utilajele confecţionate prin sudare cu oţeluri corect stabilizate rezistă, chiar fără recoacere, la coroziune intergranulară. Totuşi, oţelurile stabilizate expuse în domeniul critic de temperatură 450 - 850°C un timp îndelungat, devin mai sensibile la coroziune intergranulară. Atunci cînd oţelurile stabilizate au fost supraîncălzite, apoi menţinute la temperatura critică de sensibilizare, apar precipitări de carburi metalice $Cr_{23}C_6$, care sărăcesc în crom regiunile vecine ale limitelor de separaţie, sensibilizarea la coroziunea intergranulară fiind la fel ca în cazul oţelurilor nestabilizate. Acest fenomen depinde de compoziţia oţelului şi mai ales de gradul de stabilizare [9,12,13,17].

5. Comportarea diferitelor tipuri de îmbinări sudate

În cele ce urmează se dau cîteva exemple de comportare a diferitelor tipuri de îmbinări sudate, în prezenţa unor medii cu corozivitate mare.

În cazul sudării cap la cap a două table, este indicată folosirea sudării pe ambele părţi pentru evitarea nepătrunderilor care pot fi amorse de fisuri. Dacă nu se poate face acest lucru, se prelucrează marginile tablelor în aşa fel încît să se poată executa dintr-o parte sudarea la rădăcină care în general se recomandă să se execute cu procedeul T I G (fig. 1). De asemenea, în astfel de cazuri nu se recomandă îmbinarea pe suport (fig.2) deoarece aceasta permite stagnarea fluidului în spaţiul dintre tablă şi suport şi crează posibilitatea corodării rădăcinii.

La îmbinările dintre corpul recipientului şi un racord se vor evita pe cît posibil cele din figurile 3 şi 4 datorită dificultăţii realizării unei suduri complet pătrunse. Se recomandă îmbinările din figurile 5 şi 6 deoarece fiind sudate pe ambele părţi se evită dezavantajul de mai înainte.

Se vor evita racordurile cu inele de întărire pe am-

bele părţi, chiar cele care au un singur inel (fig.7), deoarece există un risc suplimentar de fisurare prin mărirea considerabilă a grosimii cordonului de sudură, iar inelul de întărire favorizează concentrarea de tensiuni. Este de preferat o soluţie cu manta bordurată (fig.8) sau cu un element forjat (fig.9 şi 10). În cazul din figura 10, găurirea pentru obţinerea diametrului final se face după sudarea racordului.

La sudarea unei mantale exterioare de un corp se vor evita îmbinările din figurile 11 şi 12 tot datorită dificultăţii realizării unei suduri complet pătrunse, recomandîndu-se cele din figurile 13 şi 14.

În cazul schimbătoarelor de căldură, cînd agentul intertubular este corosiv toate îmbinările dintre ţevi şi plăcile tubulare, respectiv, figurile 15,16 şi 17 sînt susceptibile la coroziune, datorită mediului din spatele plăcii care pătrunde şi stagnează în spaţiul dintre ţeavă şi placă. Pentru înlăturarea acestui neajuns se foloseşte îmbinarea din figura 18 [19] care necesită utilaje speciale de sudare, ducînd la un cost de fabricaţie ridicat.

6. Concluzii

Pentru evitarea şi încetinirea procesului de coroziune a îmbinărilor sudate se recomandă următoarele măsuri:

- pregătirea foarte atentă a rosturilor, precum şi a electrozilor;
- alegerea celui mai potrivit tip de îmbinare sudată şi a procedeului de sudare adecvat care să nu favorizeze amorsele de fisuri şi ,să nu provoace tensiuni termice prea mari;
- alegerea unui material corespunzător, rezistent la acţiunea corosivă a mediului de lucru;
- evitarea stagnărilor de agenţi corosivi, concentrarea impurităţilor prin evaporare, a rosturilor înguste şi a vitezelor mari de curgere;
- evitarea suprapunerii efectului corosiv cu o solicitare dinamică sau ciclică;
- aplicarea unui tratament termic de detensionare pentru înlăturarea tensiunilor rămase după prelucrarea şi sudarea pieselor.

Autorii pun la dispoziţia celor interesaţi fotografii reprezentînd coroziunea în pitting şi coroziunea fisurantă.

Bibliografie

1. XXX Prescripţii tehnice, colecţia ISCIR C 4 - 83.
2. HARVEY,I.F., "Modern Pressure Vessels", Ediţia a II-a, van Nostrand, New York, 1974.
3. SEFERIAN,D., "Metallurgie de la Soudure", Ed. Dunod,Paris 196.
4. NICHOLS,R.W., "Pressure Vessel Engineering Technology", Applied Science Publishers, Londra, 1971.
5. MORARIU,S., "Transformări în îmbinări ale oţelurilor", Ed.Facla, Timişoara, 1984.
6. FONTANA, M.G. şi GREENE, N., Corrosion Engineering, International Student Edition, Mc. Graw-Hill, International Book Company, USA, 1983.
7. DADIAN, M şi DESSE, I., "Soudaje et Techniques Connexes" - mar-apr., 1976, p.101.
8. CHENE, I., Soudaje et Techniques Connexes, febr., 1977 p.26.
9. XXX "Aciers inoxydables et refractaires", Conseiles SMIT, Nijmegen.
10. RANDY, R., Oil Gas J., 15 Mar., 1982, p.87.
11. BRIGHAM,R.J., Materiaux et Techniques, mar., 1974, p.127.
12. CIHAL, V. şi LÖBL, K., Memoires et Etudes Scientifiques, Revue de Metallurgie, febr., 1986, p.87.
13. CIHAL, V., KARAS, A. şi LÖBL, K., Memoires et Etudes Scientifiques, Revue de Metallurgie, iun., 1987, p.321.

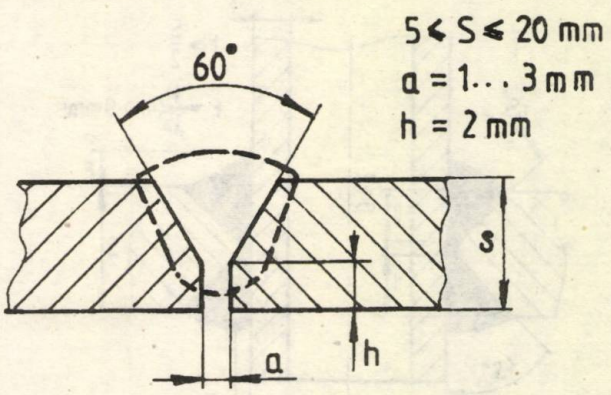


Fig.1. Îmbinare cap la cap cu prelucrare în Y.

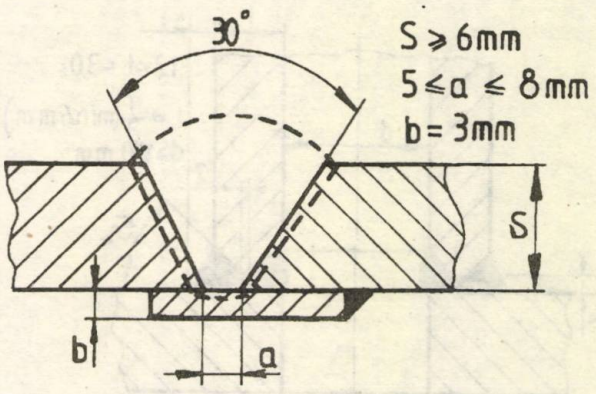


Fig.2. Îmbinare pe suport.

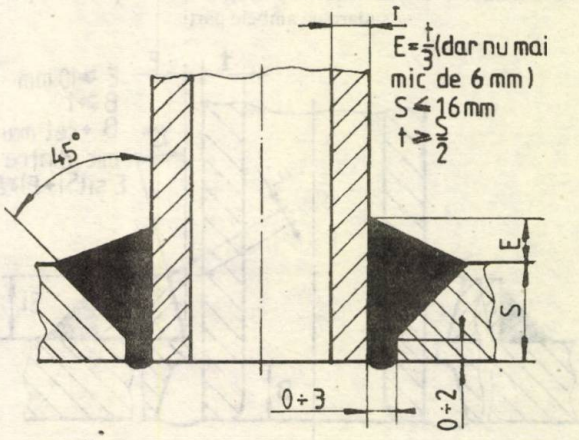


Fig.3. Îmbinare între un racord şi corpul recipientului.

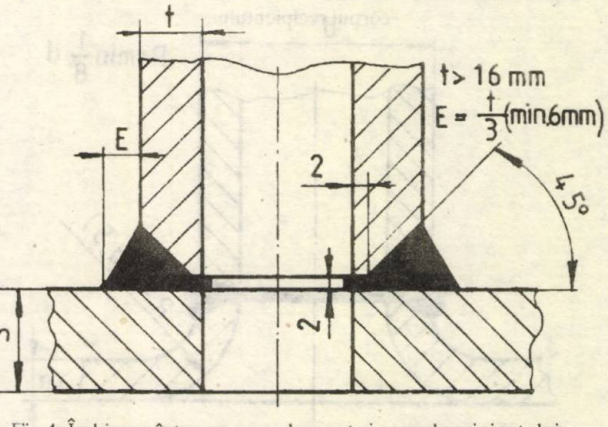


Fig.4. Îmbinare între un racord aşezat şi corpul recipientului.

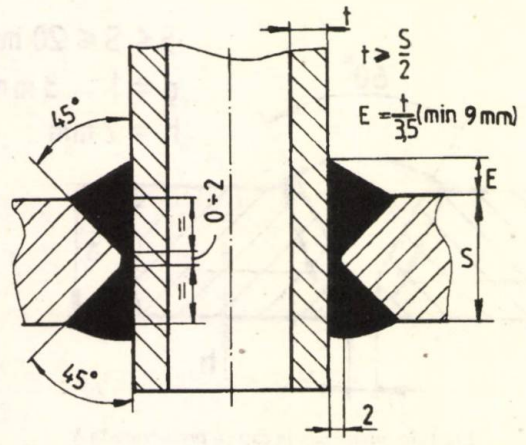


Fig.5. Îmbinare complet pătrunsă a unui racord introdus în corpul recipientului.

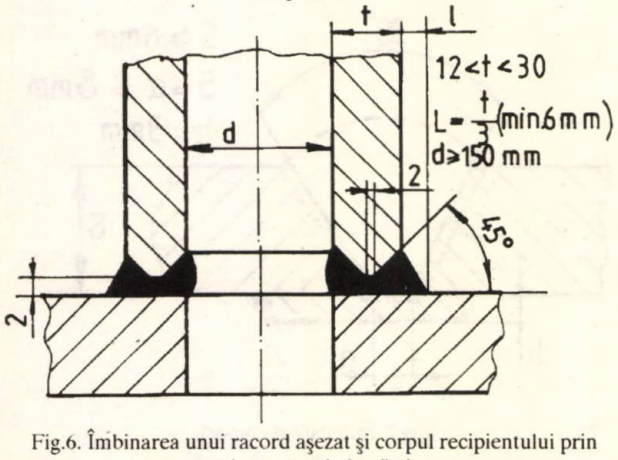


Fig.6. Îmbinarea unui racord aşezat şi corpul recipientului prin sudare pe ambele părţi.

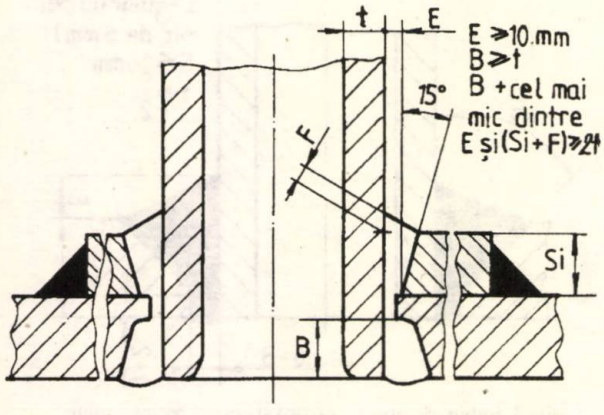


Fig.7. Îmbinarea unui racord introdus cu inel de compensare şi corpul recipientului.

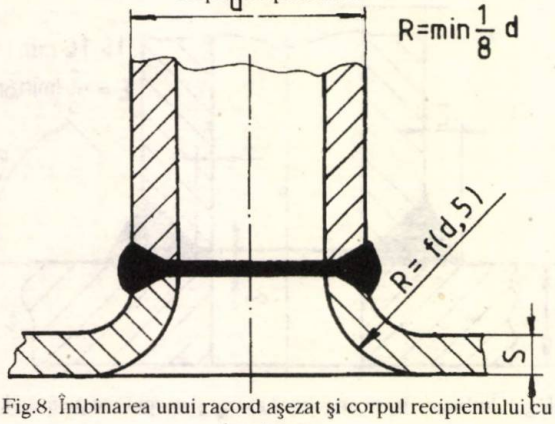


Fig.8. Îmbinarea unui racord aşezat şi corpul recipientului cu bordurare.

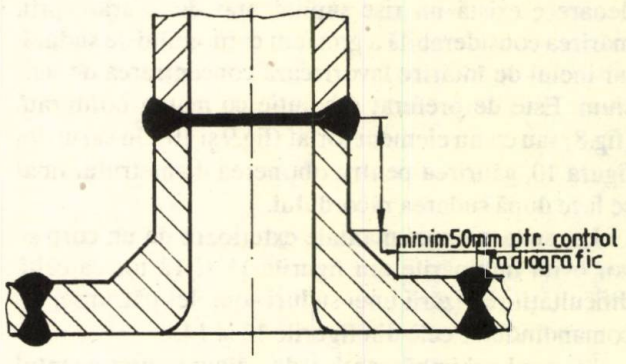


Fig.9. Îmbinarea unui racord cu element forjat şi corpul recipientului.

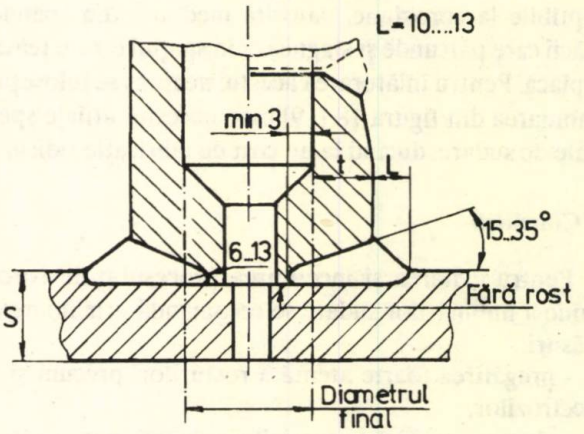


Fig.10. Îmbinarea unui racord aşezat forjat şi corpul recipientului.

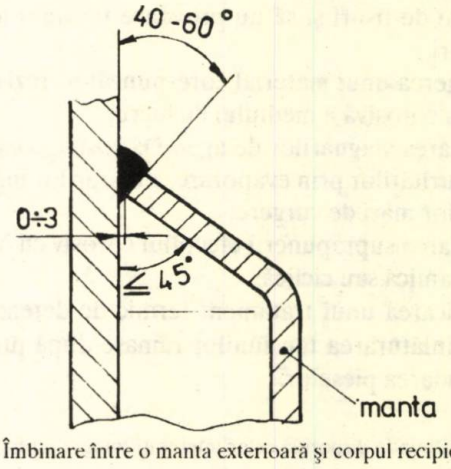


Fig.11. Îmbinare între o manta exterioară şi corpul recipientului.

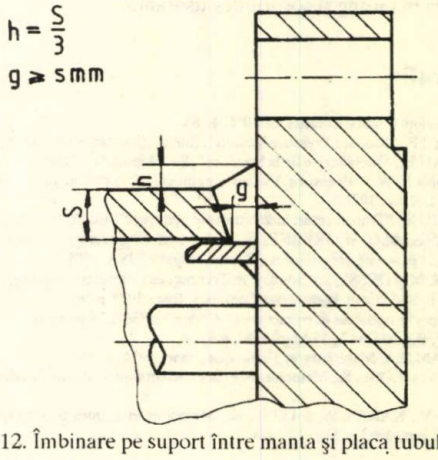


Fig.12. Îmbinare pe suport între manta şi placa tubulară.

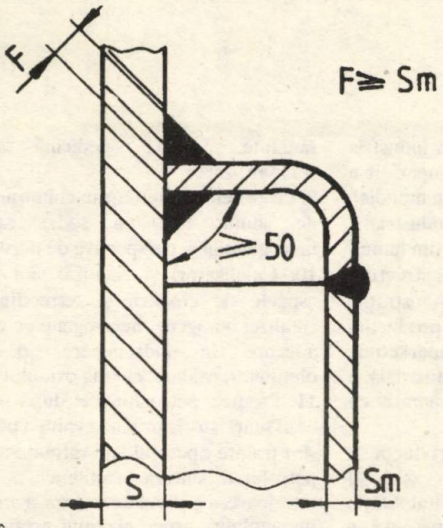


Fig.13. Îmbinare manta - corp recipient prin sudură pe ambele părţi.

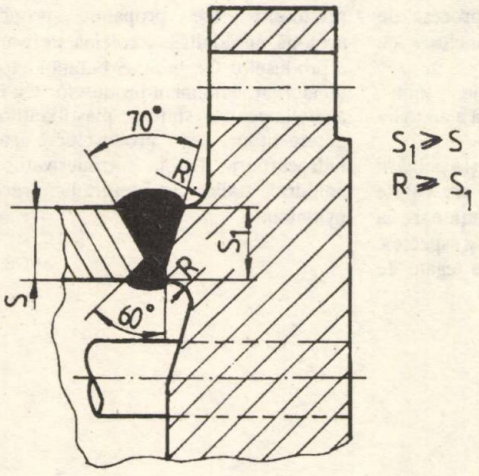


Fig.14. Îmbinare manta şi placă tubulară cu sudură cap la cap pe ambele părţi.

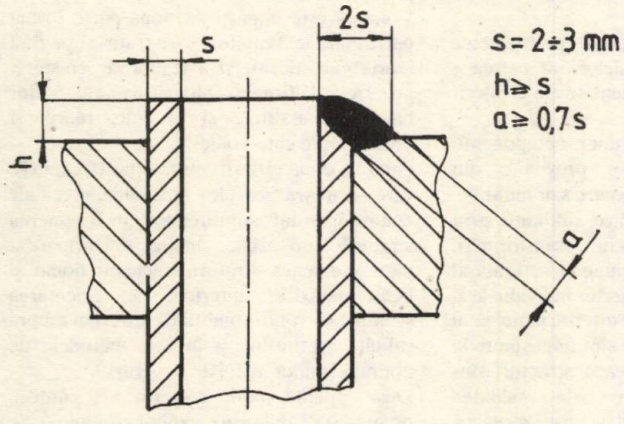


Fig.15. Îmbinările între ţeavă şi placa tubulară.

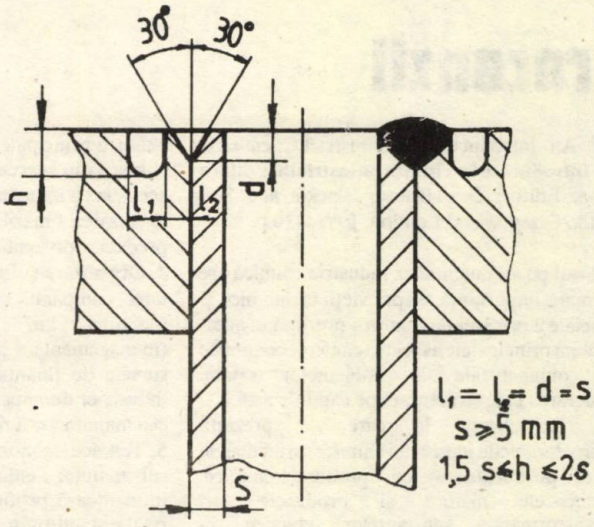


Fig.16. Îmbinare între ţeavă şi placa tubulară caracteristică temperaturilor ridicate.

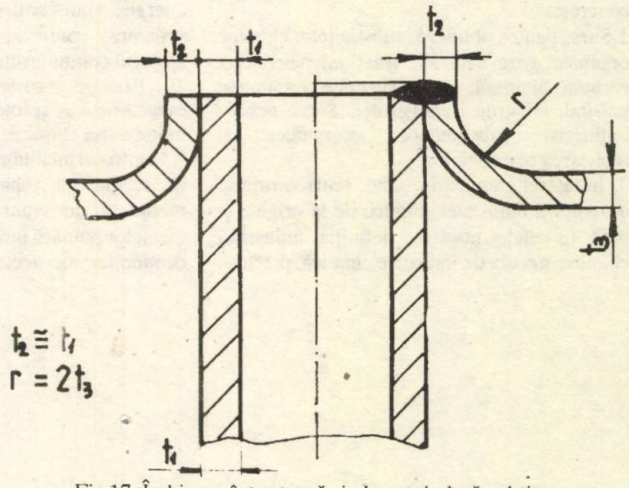


Fig.17. Îmbinare între ţeavă şi placa tubulară subţire.

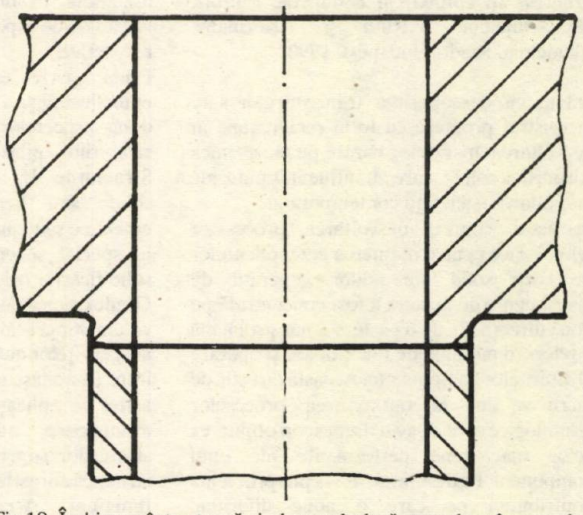


Fig.18. Îmbinare între ţeavă şi placa tubulară cu sudare în spatele plăcii.

4. BAROUX,B., Memoires et Etudes Scientifiques, Revue de Metallurgie, 85, nr.12, 1988, p.683.
15. ZUCCHI,F., TRABANELLI,G., ROCCHINI,G. şi PERBONI, G., Corros. Science, 29, nr.4, 1989, p.417.
16. SCHUTT,H.U., Mater. Perform., 27, nr.27, 1988, p.53.
17. BONNEFOIS,B., SOULIGNAC,P. şi CATELIN,D. Materiaux et Techniques, 76, nr.11 - 12, 1988, p.17.
18. GEORGESCU,O. şi LUPUŢIU,I., "Aspecte ale coroziunii fisurante datorită H_2S în instalaţiile din rafinării", Simpozionul naţional de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamţ, 1988.
19. NICHOLS,R.W., "Developments in Pressure Vessel Techology", 3, Applied Science Publishers, Londra, 1980.

Intrat în redacţie: 15. III. 1990.

recenzii

xxx An Introduction to Industrial Chemistry. **O introducere în chimia industrială**. Ediţia a II-a. Editor: C.A.Heaton, Blackie and Son Ltd., Glasgow and London, 1991, 410 p.

Bazaţi pe argumentul că industria chimică are o mare importanţă asupra vieţii economice şi sociale a oricărei ţări, autorii prezintă în acest volum principalele aspecte tehnico-economice şi conjuncturale ale problemelor tratate. Lucrarea este structurată pe capitole astfel:
1. Introducere în care se prezintă caracteristicile industriei chimice, principalele ţări producătoare de produse chimice, sectoarele majore şi produsele lor, transformarea substanţelor chimice în produse finite, aspecte ale protecţiei mediului în industria produselor fluorurate, de pesticide, medicamente etc., cu exemple concrete;
2. Surse pentru obţinerea substanţelor chimice organice: gaze naturale, fracţiuni petroliere, cărbuni, biomasă, uleiuri vegetale şi animale, grăsimi, minereuri anorganice. Surse pentru obţinerea substanţelor anorganice şi reciclarea materialelor;
3. Industria chimică în lume: scurt istoric al dezvoltării industriei chimice de la origine şi pînă în zilele noastre, definiţia industriei chimice, nevoia de industrie chimică, produse chimice principale. Este prezentată industria chimică din Marea Britanie şi o comparaţie a acesteia cu industria chimică pe plan mondial, localizarea marilor complexe industriale, precum şi prezentarea companiilor din lume.;
4. Organizare şi finanţe: se prezintă structura unei companii, consiliul de administraţie, funcţiile lui, organizarea producţiei (management), probleme de marketing, sursele de finanţare, eficienţa industrială a industriei de capacitate mare comparativ cu cea manufacturieră;
5. Tehnico-economice: costul de producţie al substanţelor chimice şi factorii care îl influenţează, profitul şi factorii profitabilităţii, relaţia bani-timp, evaluarea comparativă a costurilor diferitelor procese şi proiecte pentru a fi rentabile, efectele nesiguranţei;
6. Inginerie chimică: bilanţuri de materiale, de energie, transferul de căldură, procese de separare, controlul procesului inclusiv cu ajutorul computerului;
7. Energie: surse de energie, tipuri, caracteristicile şi folosirea eficientă a energiei în industria chimică;
8. Controlul mediului înconjurător şi a poluării în relaţia cu tehnologia. Sînt prezentate metodele de control şi de soluţionare a efectelor poluării inclusiv legislaţia şi aspectele economice ale acesteia, probleme legate de sănătate, igienă,. nedicină industrială, standardizare;
9. Produsele obţinute prin chimizarea clorurii de sodiu: folosirea sodei caustice, a hidrogenului şi perspective de dezvoltare;
10. Catalizatori şi cataliză: sînt prezentate aspecte de cinetică şi termodinamică ale catalizei omogene, heterogene cu exemple de aplicare în hidrogenare, polimerizarea olefinelor, oxidare, chimia oxidului de carbon:
11. Produse petrochimice: după prezentarea unui scurt istoric privind evoluţia petrochimiei sînt tratate operaţiile de rafinare a gazelor, a petrolului, sinteza acetilenei, a olefinelor inferioare, a gazului de sinteză, a amoniacului, metanolului, ureei, acidului acetic, anihidrei acetice, a produselor C_1: acid formic, acid cianhidric, clormetani, a produselor C_2: etanol, etilenoxid, acetat de vinil, cloretani, a produselor C_3: propanol, propilenoxid, acetonă, acrilonitril, acroleină, derivaţi alilici, a produselor C_4: butene, butanol, cloropren, metacrilat, butanal, a produselor C_5: izopren, alcooli pentru sinteza plastifianţilor şi a detergenţilor, a produselor aromatice: hidrocarburi, fenol, nitroderivaţi, amine, anhidridă ftalică, acid tereftalic, precum şi a nylonului.

ANGELA LUPU

xxx Advances in epitaxy and endotaxy. **Progrese în epitaxie şi endotaxie**. Editori: H.G.Sehneider, V.Ruth şi T.Kormany. Akadémiai Kiado, Budapest, 1990

Odată cu descoperirea tranzistorului s-au înregistrat progrese cu totul remarcabile în dezvoltarea aparatelor bazate pe electronica corpurilor solide, care au influenţat puternic dezvoltarea societăţii contemporane.
În acest context dezvoltarea proceselor tehnologice pentru obţinerea componentelor de corp solid ale noilor generaţii de instrumente de măsură a fost concentrată pe două direcţii. Pe de o parte, s-a pus problema înţelegerii modului de funcţionare şi operare al diferitelor componente. Această direcţie de lucru a dus la optimizarea proceselor tehnologice care au avut drept scop obţinerea celor mai bune performanţe ale unui component. Pe de altă parte, s-a pus problema contribuţiei pe care o aduc diferitele materiale, inclusiv cele neobişnuite, în funcţionarea unui astfel de component.
În trecutul nu prea îndepărtat aceste probleme au fost tratate separat de cercetători, fără un schimb consistent de idei între grupuri. Din această cauză, scopul principal al acestei cărţi este de a prezenta, într-un singur volum, aceste două aspecte împreună, capitolele şi subcapitolele fiind redactate de experţi remarcabili în domeniile respective.
Prima parte este dedicată problemelor eutecticelor şi a eutectoidelor, iar partea a doua aspectelor fundamentale ale creşterii straturilor epitaxiale.
Structurile de bază ale unor componente solide sînt heterocristale provenite din eutectice sau eutectoide binare sau multiple, în special sisteme metalice obţinute prin solidificări orientate sau transformări. Gradul ridicat de perfecţiune structurală al volumelor cristaline ale fazelor individuale şi ale graniţelor de fază între diferite lamele sau între bastonaşe şi matrice sînt importante în astfel de aplicaţii. Asemenea structuri sînt avantajoase nu numai prin calitatea straturilor superficiale, ci şi prin aceea că structuri noi astfel obţinute pot conduce la noi funcţiuni. Această posibilitate este o consecinţă a modificării condiţiilor geometrice ca şi a încorporării bastonaşelor în matrici monocristaline sau a sferoidelor în sisteme lamelare.
Un alt avantaj al acestor substanţe considerate instabile în alte condiţii, este că pot fi uşor preparate în structuri eutectice şi eutectoide. Acest lucru este deosebit de important în dezvoltarea unor noi aliaje cu proprietăţi îmbunătăţite.
Volumul este împărţit în două părţi. Prima parte conţine 3 capitole care tratează pe rînd teoria eutecticelor şi a legilor de creştere, proprietăţile fizice şi chimice ale eutecticelor binare şi multiple şi în fine, teoria şi proprietăţile eutectoidelor.
Partea a doua este structurată pe 10 capitole care tratează bazele termodinamice ale epitaxiei, rolul suprafeţelor în obţinerea straturilor epitaxiale, cinetica de formare a unor asemenea straturi, nucleaţii homo şi heteroepitaxice, interfeţe şi orientarea straturilor, rolul condiţiilor externe asupra calităţii straturilor şi în fine metodele de obţinere a unor astfel de structuri.
Deşi opera unui colectiv de autori, nominalizaţi la fiecare capitol, volumul este scris cursiv, cu multe diagrame şi desene care uşurează înţelegerea problematicii.
Volumul umple un gol în literatura de specialitate şi se adresează fizicienilor, chimiştilor şi inginerilor care au preocupări în domeniul ştiinţei materialelor şi a componentelor electronice.

N. I. IONESCU

STELIANA CREŢU
OLIMPIA MICU
MARIA CONSTANTINESCU
FLORENTINA OPRIŞAN

Prevenirea efectelor de coroziune în soluţii de îngrăşăminte lichide cu azot prin utilizarea inhibitorilor de coroziune

C.Z.:620.193:631.842

This paper presents a study on the corrosion inhibiting effects of certain polyethoxylated phosphate esters in solutions of liquid fertilizers based on ammonium nitrate and urea.
The corrosion inhibiting effect was established by the gravimetric and anode polarization curve methods.
The corrosion rate, penetration index and inhibiting efficiency were calculated, the optimum concentration for a maximum inhibition being established.

В настоящей работе описано изучение влияния ряда полиэтоксилированных фосфорных эфиров на ингибирование коррозии в растворах жидких удобрений на основе азотата аммония и мочевины. Установление эффекта ингибирования коррозии было осуществлено при помощи гравиметрического метода и кривых анодной поляризации. Рассчитаны скорость коррозии, показатель проникновения и эффективность ингибирования причём установлены оптимальные концентрации для максимального ингибирующего эффекта.

În această lucrare se prezintă un studiu asupra efectelor inhibitoare de coroziune pe care le au unii esteri fosfaţi polietoxilaţi introduşi în soluţii de îngrăşăminte lichide pe bază de azotat de amoniu şi uree.

Stabilirea efectului inhibitor de coroziune s-a realizat prin metoda gravimetrică şi, respectiv, a curbelor de polarizare.

Acţiunea corosivă a soluţiilor de îngrăşăminte lichide pe bază de azotat de amoniu - uree se datoreşte ionilor NO_3^- rezultaţi în soluţie prin hidroliză, ei provocînd o coroziune accentuată asupra utilajelor metalice din oţel - carbon.

Pentru realizarea unei protecţii anticorosive eficiente, în ultimii ani, s-a folosit metoda de protecţie cu ajutorul inhibitorilor de coroziune.

Administrarea inhibitorilor făcîndu-se în masa produsului chimic şi în cantităţi mici, de ordinul a 0,5 - 0,15 % duce la o protecţie anticorosivă omogenă, eficientă şi rentabilă.

Pentru oţelurile normale (OL 38), rezultate bune s-au obţinut cu inhibitori anorganici pe bază de săruri ale acidului fosforic, $Ca(H_2PO_4)_2$, $(NH_4)_2HPO_4$, $Na_2HPO_4.12H_2O$ [1].

Prof. dr. ing. STELIANA CREŢU, Academia de Studii Economice - Bucureşti.
Dr. chim. OLIMPIA MICU, ing. FLORENTINA OPRIŞAN, Institutul Politehnic - Bucureşti

Mecanismul de acţiune a inhibitorilor de coroziune este strîns legat de structura chimică a acestora, de caracteristicile grupelor funcţionale prezente în moleculele respective, de polaritatea şi polarizabilitatea pe care le conferă aceste grupe.

De aceea, alegerea şi aplicarea corectă a tipurilor de inhibitori de coroziune reprezintă o problemă majoră în protecţia metalelor.

Studiile efectuate au urmărit stabilirea unei corelaţii între structura şi compoziţia inhibitorului, mediul de coroziune şi factorul de inhibare, respectiv viteza de coroziune [2].

Astfel, s-au studiat proprietăţile inhibitoare ale unor esteri ai acidului fosforic [3–4] şi ale unor derivaţi de tipul $C_nH_{2n+1}PO_4Na$ (n=4-8) şi $C_nH_{2n+1}PO_3Na$ (n = 4, 8, 10) [5].

În această lucrare au fost testate următoarele substanţe:

- fenilfosfat de sodiu polietoxilat (I);
- trifenilfosfat de sodiu polietoxilat (II) cu gradul de etoxilare cuprins între n=17,7 şi 19,90E şi masa moleculară M=993-1179.

Substanţele au fost caracterizate structural prin spectroscopie de adsorbţie în IR şi prin rezonanţă magnetică nucleară (RMN).

Proprietăţile tensioactive ale compuşilor studiaţi au fost puse în evidenţă prin studierea comportării aces-

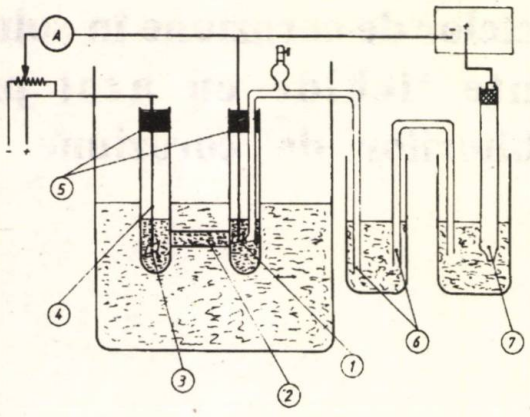


Fig. 1. Instalaţie experimentală pentru trasarea curbelor de polarizare anodică:
1- electrod de lucru; 2- diafragmă; 3- contraelectrod; 4- celula; 5- dop de cauciuc; 6- sifoane; 7- electrod de calomel.

tora în soluţii apoase cu diferite concentraţii de tenside, respectiv, prin determinarea tensiunii superficiale, a concentraţiei critice micelare (CCM) şi a conductibilităţii electrice specifice.

Efectul inhibitor de coroziune a tensidelor studiate a fost pus în evidenţă prin metoda gravimetrică [6] şi cu ajutorul curbelor de polarizare [7,8].

Partea experimentală

Determinarea vitezelor de coroziune prin metoda gravimetrică.

Determinările au fost realizate în mediu de îngrăşământ lichid, azotat de amoniu-uree (AAU), într-un domeniu de concentraţii ale inhibitorilor cuprins între 50 şi 1000 p.p.m., folosindu-se eşantioane metalice (20x40x5 mm) din OL-38.

Eşantioanele metalice au fost iniţial şlefuite şi decapate în soluţii de citrat de amoniu 1%, după care au fost spălate cu apă distilată, benzen, acetonă şi ţinute în exicator timp de 24 h.

Înaintea fiecărei determinări, probele au fost riguros măsurate şi cîntărite. După imersare timp de 300 h în soluţiile de analizat, probele au fost spălate cu apă distilată, benzen, acetonă, apoi uscate şi cîntărite.

Viteza de coroziune s-a calculat cu relaţia:

$$v = \frac{G}{S \times t} \text{ g/mm}^2\text{.h}$$

unde:

G este pierderea în greutate, g;

S - suprafaţa probei, mm^2;

t - timpul de imersare, h.

Indicele de penetraţie a fost calculat cu formula:

$$P = \frac{G.8760}{\gamma}.10^{-3} \text{ mm/an}$$

în care:

γ este densitatea specifică a metalului;

$\gamma = 7{,}22 \text{ g/cm}^3$.

G - pierderea în greutate, g.

Eficienţa de inhibare s-a calculat cu relaţia:

$$E\% = \frac{\Delta G_o - \Delta G}{\Delta G_o}.100$$

unde:

ΔG_o este pierderea în greutate în absenţa inhibitorului, g;

ΔG - pierderea în greutate în prezenţa inhibitorului, g.

Efectele de inhibare au fost studiate comparativ cu un inhibitor din import.

Pentru determinarea vitezelor de coroziune prin metoda curbelor de polarizare, s-a utilizat o celulă electrolitică din sticlă cu două compartimente. Într-un compartiment se montează electrodul de lucru din oţel (10x10x1 mm) şi capilara Habber-Luggin, care asigură legătura electrochimică a electrodului de lucru cu cel de referinţă, electrodul saturat de calomel.

Înaintea fiecărei determinări, electrodul de lucru a fost polizat, degresat şi spălat cu benzen.

Folosindu-se montajul din figura 1, s-a aplicat o anumită intensitate (0-4 mA) şi s-au urmărit valorile staţionare ale potenţialului cu ajutorul unui voltmetru electronic.

Astfel, s-au trasat curbele de polarizare anodică, urmărindu-se efectul variaţiei concentraţiei de tensidă asupra curentului de coroziune.

Viteza de coroziune şi eficienţa de inhibare (E %) au fost calculate cu relaţiile:

$$V_{cor} = \frac{3\,600.55{,}8\,.\,i_{cor}}{96\,500\,.2.S}$$

$$E_{cor} = \frac{i_{cor} - i'_{cor}}{i'_{cor}}.100$$

unde:

i_{cor} este curentul de coroziune în absenţa inhibitorului;

i'_{cor} - curentul de coroziune în prezenţa inhibitorului.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Pe baza datelor obţinute, s-au trasat curbele ce redau variaţiei vitezei de coroziune şi a eficienţei efectului de inhibare, funcţie de concentraţia inhibitorului (fig. 2 şi 3).

Din analiza datelor cuprinse în tabelul 1 şi din alura curbelor se desprind următoarele:

- viteza de coroziune pentru fenilfosfat de sodiu polietoxilat (I) variază puţin cu concentraţia;
- viteza de coroziune pentru trifenilfosfat de sodiu

Tabelul 1

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE DETERMINATE DE TENSIDELE STUDIATE

Concentraţie, p.p.m.	Viteză de coroziune g/m^2h		Indice de penetraţie $(mm/an).10^{-3}$		Eficienţă, E %	
	I	II	I	II	I	II
50	0,028	0,017	49,5	24,5	43,38	71,8
100	0,027	0,016	47,8	23,8	45,31	72,76
300	0,026	0,013	45,6	21,8	47,41	75,02
500	0,022	0,010	38,9	19,0	55,5	80,93
700	0,023	0,011	42,3	23,5	52,6	75,02
1000	0,026	0,012	47,3	26,5	45,88	69,6

polietoxilat (II) scade cu creşterea concentraţiei; valoarea minimă a vitezei de coroziune, respectiv eficienţa maximă, se atinge la concentraţia de 500 p.p.m.;

- efectul de inhibare pentru trifenilfosfat de sodiu polietoxilat este apropiat de cel al inhibitorului de referinţă.

Rezultatele obţinute prin trasarea curbelor de polarizare anodică sînt prezentate în tabelul 2.

Din alura curbelor se desprind următoarele:

- potenţialele staţionare sînt relativ apropiate pentru soluţiile de îngrăşămînt lichid avînd drept inhibitori cele două tensiuni analizate, la concentraţii diferite;

- polarizarea anodică nu induce pasivarea anodică, ci produce o atenuare a procesului de dizolvare (palierul de curent de pe curbe) pe un domeniu de potenţial, a cărui întindere este diferită, în funcţie de concentraţia inhibitorului;

- curentul limită obţinut pe intervalul de potenţial menţionat are valoarea minimă pentru concentraţia de 500 p.p.m., mult sub valoarea corespunzătoare probeimartor (îngrăşămînt netratat cu inhibitor);

- pentru concentraţia de 500 p.p.m., la potenţiale negative, inhibitorul influenţează mai puţin procesul, comparativ cu un potenţial de peste 600 mV (mai electropozitive, aşa cum se observă din valorile densităţii de curent, tabelul 3);

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI LA POLARIZAREA ANODICĂ

Concentraţie, p.p.m.	Potenţial staţionar, mV		Curent de dizolvare, mA/mm^2		Domenii de menţinere constantă a curentului, mV	
	I	II	I	II	I	II
300	- 407	- 389	0,71	0,13	200-700	100-200
500	- 423	- 407	0,25	0,10	200-1000	400-1000
700	- 485	- 333	0,46	0,2	200-10	-
1000	- 428	- 460	1,5	0,91	550-800	850-1400

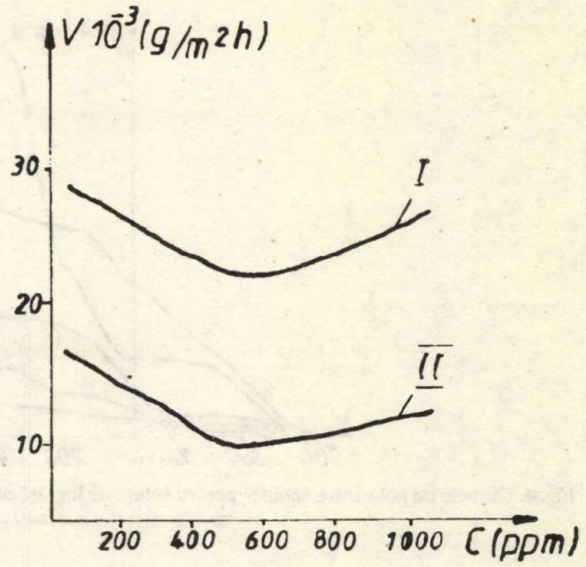


Fig. 2. Variaţia vitezei de coroziune în funcţie de concentraţia compuşilor organici analizaţi:
I - fenilfosfat de sodiu polietoxilat;II - trifenilfosfat de sodiu polietoxilat.

- pe baza datelor obţinute pentru curentul de coroziune (i_{cor}), corespunzător probelor de concentraţii de 500 p.p.m., s-au calculat viteza de coroziune (v_{cor}) şi eficienţa de inhibare, comparativ, pentru cei doi inhibitori analizaţi.

Viteza de coroziune s-a calculat pentru o valoare de potenţial pentru care acţiunea inhibitorului este pronunţată, respectiv 600 mV.

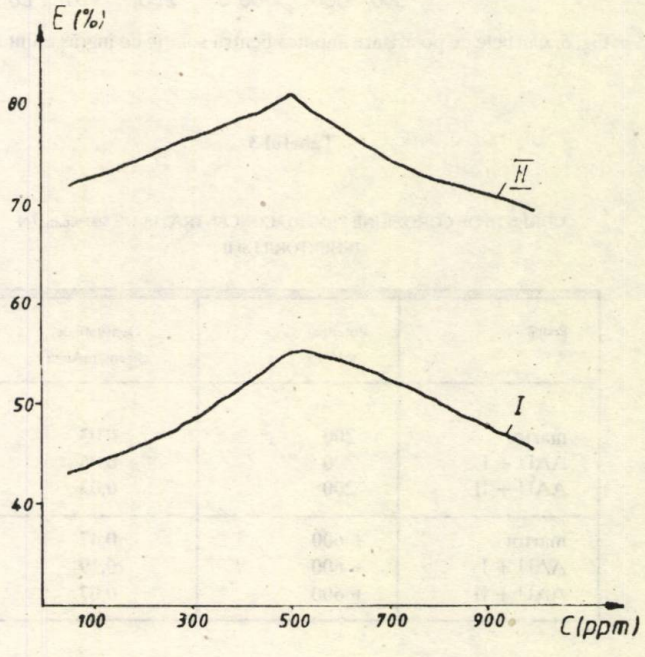


Fig. 3. Variaţia eficienţii efectului de inhibare în funcţie de concentraţia compuşilor organici analizaţi:
I - fenilfosfat de sodiu polietoxilat;II - trifenilfosfat de sodiu polietoxilat.

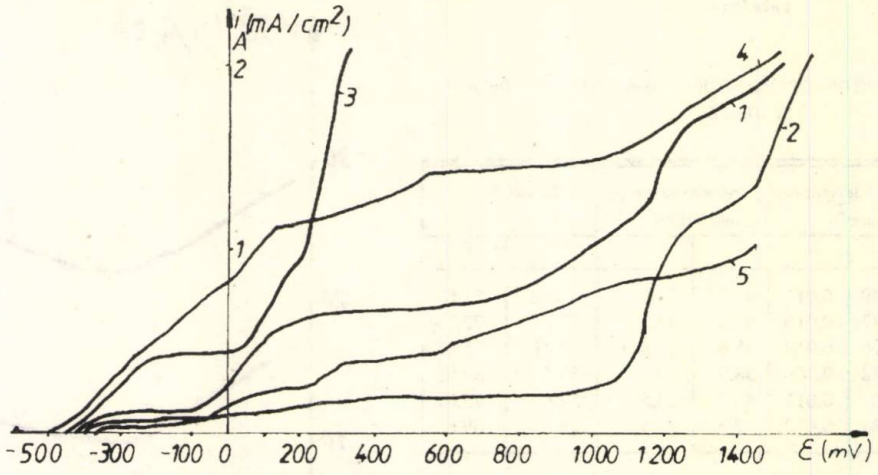


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică pentru soluţii de îngrăşământ lichid azotat de amoniu - uree (AAU)la concentraţii diferite în inhibitorul I:
1) 300 p.p.m.; 2) 500 p.p.m.; 3) 700 p.p.m.; 4) 1000 p.p.m.; 5) probă-martor: îngrăşământ netratat.

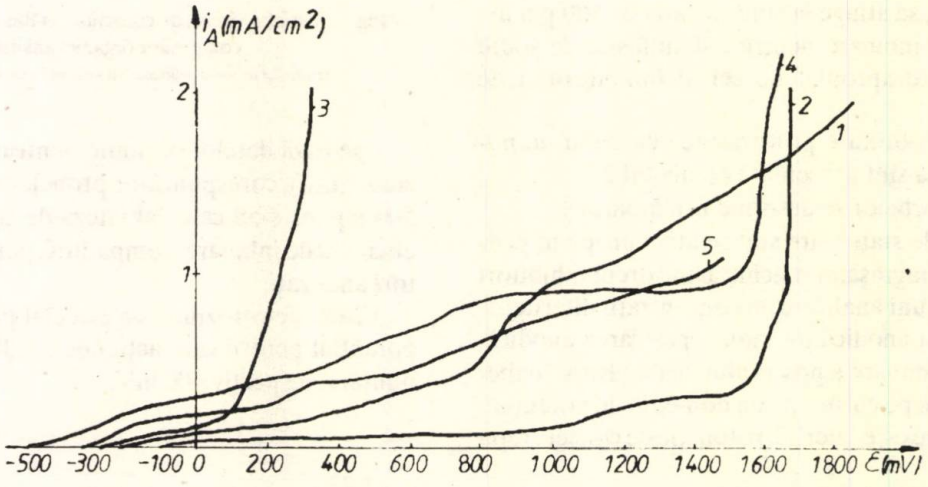


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică pentru soluţie de îngrăşământ lichid-azotat de amoniu-uree (AAU), la concentraţii diferite în inhibitorul (II).

Tabelul 3

CURENŢII DE COROZIUNE PENTRU CONCENTRAŢIA DE 500 p.p.m. ÎN INHIBITORII I ŞI II

Probă	Potenţial, mV	Densitate de curent, mA/cm^2
martor	- 200	0,03
AAU + I	- 200	0,06
AAU + II	- 200	0,03
martor	+ 600	0,47
AAU + I	+ 600	0,19
AAU + II	+ 600	0,07

Tabelul 4

VITEZA DE COROZIUNE ŞI EFICIENŢA DE INHIBARE PENTRU CONCENTRAŢIA DE 500 p.p.m. ÎN INHIBITORII I ŞI II

Probă	Viteză de coroziune, g/m^2.h	Eficienţă, %
martor	0,48	
AAU + I	0,19	60
AAuU + II	0,07	85,7

Datele sînt prezentate în tabelul 4 şi ele scot în evidenţă eficienţa de inhibare superioară a trifenilfosfatului de sodiu polietoxilat (II), comparativ cu cea a fenilfosfatului de sodiu polietoxilat (I).

Concluzii

Rezultatele obţinute în studiul efectuat asupra efectului inhibitor de coroziune al unor esteri fosfaţi polietoxilaţi prin cele două metode, pun în evidenţă eficienţa trifenilfosfatului de sodiu polietoxilat, comparativ cu cea a fenilfosfatului de sodiu.

De asemenea, s-a stabilit că pentru o eficienţă maximă de inhibare, concentraţia optimă este de 500 p.p.m.

S-a interpretat că aceasta se datoreşte structurii chimice a inhibitorilor, respectiv gradului de etoxilare şi numărului de grupări fenil diferite pentru cei doi compuşi testaţi.

Datele electrochimice scot în evidenţă caracteristicile de inhibitori anodici ale compuşilor analizaţi.

Bibliografie

1. LUPU, A., CONSTANTINESCU, M. şi DRIMUŞ, I. "Inhibitori de coroziune", Ed. Tehnică, 1983, p.83.
2. VOLOSHIN, V.F. şi GALASOVA, I.V. Zashch. Met., 22, nr.2, 1986, p.283.
3. PASTUSHKOVA, S.N. Zashch. Met. 23, nr.3, 1987, p.502.
4. XXX Brevet - Czech CS-231, 1986.
5. DERBOLE, Y. şi DUPRONT, M. J.Soc.Chim.Turces, 2, nr.3, 1986, p.35.
6. LANDAUER, O., MATEESCU, C. şi IULIAN, O., Buletin IPB, Seria Chimie, 1984-1985.
7. CREŢU, S şi POPESCU, B., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr.2, 1982, p.177.
8. CREŢU, S., ILIUŢĂ, I. AVRAM, R. şi CRÎNGUŞ, E., Rev.Chim., (Bucureşti), 36, nr.5, 1985, p.435.

Intrat în redacţie : 18.V.1990

recenzii

MARCEL MUDLER: Basic Principles of Membrane Technology, **Principiile de bază ale tehnologiei cu membrană**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Olanda, 1991, 360 pag.

Procesele separare prin membrane reprezintă o categorie nouă de metode de separare. La ora actuală aceste metode sînt folosite într-un număr mare de aplicaţii, iar numărul acestor aplicaţii este în creştere datorită avantajelor pe care le prezintă procesele de separare prin membrane: consum de energie scăzut, separarea se poate realiza continuu, ridicarea la scară este uşoară, proprietăţile membranelor sînt variabile şi pot fi ajustate, separarea se poate realiza continuu, nu sînt necesari aditivi.

Această lucrare, al cărei scop este descrierea principiilor separării prin membrane, oferă atît definiţii şi descrieri simple cît şi consideraţii teoretice mai extinse şi este structurată în opt capitole.

Primul capitol este o introducere în domeniu şi prezintă conceptele separării prin memebrane şi dezvoltarea istorică.

Cel de-al doilea capitol este consacrat materialelor utilizate pentru prepararea membranelor sintetice: polimeri, ceramică, sticlă, metale sinterizate. Cea mai mare parte a capitolului este rezervată polimerilor, acestea fiind şi cele mai utilizate materiale. Finalul capitolului este dedicat membranelor biologice.

În capitolul al treilea sînt descrise metodele de preparare a membranelor sintetice: sinterizarea, bombardarea cu particule radioactive, inversia fazelor, stratificare. Majoritatea membranelor comerciale sînt preparate prin inversia fazelor astfel că această metodă este descrisă pe larg. În ultima parte a capitolului sînt prezentate principiile termodinamice ale proceselor de inversie a fazelor.

Capitolul al patrulea descrie toate metodele de caracterizare, atît a membranelor poroase cît şi a celor neporoase. Pentru membranele poroase sînt prezentate: microscopia electronică, metoda punctului de bulă, intrusiunea cu mercur, măsurarea permeaţiei, adsorbţia-desorbţia gazelor, termoporometria, permporometria, măsurarea rejecţiei fracţionale. Pentru membranele neporoase sînt prezentate: metoda permeabilităţii, analiza termică diferenţială, difracţia razelor X, metode de analiză a suprafeţei.

Transferul de masă prin membrane precum şi forţele motrice care determină acest transfer sînt prezentate în capitolul al cincilea. Ecuaţiile care descriu fluxul de substanţă sînt deduse pe baza termodinamicii proceselor ireversibile.

În capitolul al şaselea sînt prezentate procesele de separare prin membrane deja aplicate în industrie, grupate după tipul forţei motrice care determină separarea.

Sînt descrise mai întîi procesele a căror forţă motrice o constituie diferenţa de presiune: microfiltrarea, ultrafiltrarea, hiperfiltrarea (osmoză inversă) şi piezodializa. Acestea sînt urmate de procesele bazate pe diferenţa de concentraţie: separarea gazelor, pervaporizarea, separarea prin membrane lichide, dializa şi de cele bazate pe diferenţa de temperatură: distilarea prin membrane şi termoosmoza. În finalul capitolului este descrisă electrodializa, un proces în care forţa motrice este o diferenţă de potenţial electric.

Capitolul al şaptelea este rezervat fenomenelor de polarizare a concentraţiei şi de colmatare a membranelor. Polarizarea concentraţiei se referă la acumularea solutului reţinut la suprafaţa membranei ceea ce conduce la scăderea fluxului de permeat. Compactarea membranei este definită ca depunerea ireversibilă de particule reţinute, coloizi, macromolecule etc., pe sau în interiorul membranei. Sînt prezentate modelele care descriu cantitativ fenomenul de polarizare a concentraţiei: modelul stratului de gel, modelul presiunii osmotice, modelul rezistenţei stratului limită.

În ultimul capitol, al optulea, sînt descrise mai întîi cele cinci tipuri de module utilizate în practică: rame şi plăci, spiral, tubular, capilar şi fibre cave. În continuare se prezintă se prezintă cîteva metode de proiectare a sistemelor de separare prin membrane urmate de exemple de calcul.

Lucrarea prezentată mai sus arată stadiul pe care l-a atins dezvoltarea proceselor de separare prin membrane şi poate fi considerată un exemplu pentru modul în care a fost rezumată şi structurată o imensă cantitate de informaţii.

Deşi cartea a fost scrisă în primul rînd pentru studenţi ea poate servi ca o primă introducere pentru inginerii, chimiştii şi tehnicienii din toate industriile care doresc să se familiarizeze cu bazele proceselor de separare prin membrane.

NICOLAE DINU

scurte comunicări

MARIA PORAICU, CORNELIA PĂCURARIU

Cinetica oxidării în fază lichidă a izobutiraldehidei cu sulfat de ceriu(IV)

În lucrări anterioare [1,2] s-au prezentat rezultatele obţinute privind studiul cinetic al oxidării izobutiraldehidei [IBA] în mediu acid cu bicromat de potasiu şi, respectiv, al oxidării izobutiraldehidei cu fericianură de potasiu în soluţii alcaline.

Nota aceasta se înscrie pe linia cercetărilor anterioare privind valorificarea izobutiraldehidei pentru obţinerea acidului izobutiric, utilizîndu-se ca agent de oxidare sulfatul de ceriu (IV) în soluţii apoase acide (H_2SO_4).

Determinările experimentale au urmărit:

1. Verificarea ordinului global de reacţie şi, respectiv, ordinele în raport cu izobutiraldehida şi sulfatul de ceriu [CE].
2. Influenţa mediului de reacţie asupra valorilor parametrilor de activare.

I. Partea experimentală

Determinările experimentale s-au efectuat la temperaturile de 15, 25 şi 35°C.

Reactanţii purificaţi din soluţia iniţială au fost dozaţi astfel: izobutiraldehida prin cromatografie de gaze pe un cromatograf de tip Chromatron G.C.H.F. 18-3, utilizîndu-se un detector de ionizare în flacără, iar sulfatul de ceriu (IV) spectrofotometric pe un spectrofotometru VSU-2p Carl Zeiss Jena (λ = 450 nm).

Reacţia s-a urmărit spectrofotometric la spectrofotometrul VSU-2p termostatat, măsurîndu-se scăderea absorbanţei în timp, la λ = =450 nm.

1. Primele experimentări au vizat verificarea ordinului global 2 al reacţiei. În acest scop, s-a lucrat cu raport molar unitar al celor doi reactanţi [IBA] şi [CE] la trei concentraţii iniţiale şi anume: $C_{0,IBA} = C_{0,CE} = 1{,}25.10^{-3}$M, $1{,}50.10^{-3}$M şi $1{,}75.10^{-3}$M, concentraţia acidului sulfuric fiind cuprinsă între 0,5-1,5N.

Datele experimentale au fost prelucrate pe un calculator PRAE în limbaj BASIC.

Reprezentările grafice ale ecuaţiei integrate a vitezei de reacţie corespunzătoare ordinului 2 au dus la drepte (coeficienţi de corelare 0,998-0,999) ceea ce confirmă ordinul 2.

Pe baza ecuaţiei de viteză s-au calculat valorile medii ale constantelor de viteză (k) pentru cele trei concentraţii iniţiale ale reactanţilor la temperaturile 15, 25 şi 35°C, redate în tabelul 1.

Dr. ing. MARIA PORAICU şi ing. CORNELIA PĂCURARIU, Universitatea Tehnică - Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială.

2. Pentru verificarea ordinului de reacţie în raport cu unul dintre reactanţi, experimentările au fost conduse în condiţii în care concentraţiile iniţiale ale celor doi reactanţi au fost mult diferite faţă de raportul stochiometric: $C_{0,IBA} \geq C_{0,CE}$, situaţie în care reacţia, prin degenerescenţă, devine de ordinul 1.

Ţinînd seama de expresia integrată a vitezei de reacţie şi reprezentînd grafic $\ln C_{CE} = f(t)$ (concentraţiile de IBA au fost cuprinse între 8.10^{-3}M şi 12.10^{-3}M; iar ale sulfatului de ceriu au fost: $1{,}25.10^{-3}$M, $1{,}5.10^{-3}$M şi $1{,}75.10^{-3}$M), au rezultat drepte. Dreptele obţinute (coeficientul de corelare 0,998-0,999) confirmă ordinul 1 în raport cu [CE] deci $n_{CE} = 1$ şi permit calculul constantelor de viteză de ordinul 1 (k_{exp}).

În tabelul (2) se redau spre exemplificare valorile k_{exp} ca funcţie de temperatură şi diferite concentraţii iniţiale ale izobutiraldehidei.

În figura 1 se redau reprezentările grafice $\ln k_{exp} = f(\ln C_{0,IBA})$ la temperatura de 25°C şi diferite concentraţii de acid sulfuric, pe baza cărora s-a determinat ordinul de reacţie $n_{IBA} = 1$.

Valorile constantelor de viteză de ordinul 2(k) calculate, pe baza dreptelor obţinute, sînt în bună concordanţă cu valorile prezentate în tabelul (1).

3. Pentru sistemul studiat, pe baza datelor din tabelul 1, s-au calculat energia de activare E, factorul preexponenţial A, entropia de activare $\Delta S_{298}^{o\neq}$, entalpia de activare $\Delta H_{298}^{o\neq}$ şi entalpia liberă de activare $\Delta G_{298}^{o\neq}$, mărimi care depind de concentraţia acidului sulfuric. Valorile parametrilor de activare se prezintă în tabelul 3.

4. Pentru a ilustra influenţa aciditătii asupra reacţiei de oxidare a izobutiraldehidei, s-au stabilit ecuaţii care redau dependenţa constantei de viteză de concentraţia acidului

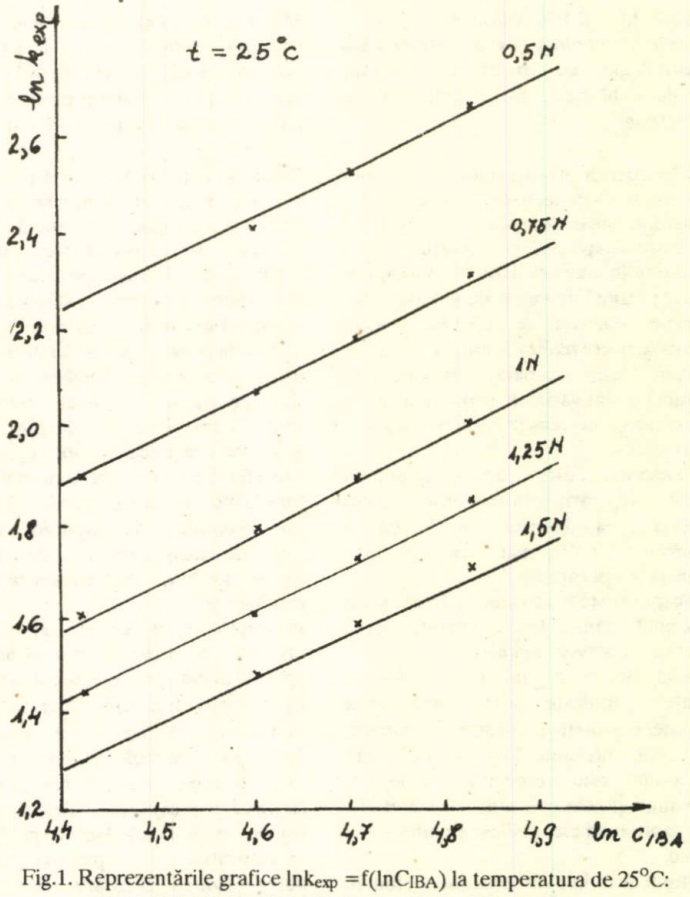


Fig.1. Reprezentările grafice $\ln k_{exp} = f(\ln C_{IBA})$ la temperatura de 25°C:
1-H_2SO_4 0,5N; 1-H_2SO_4 0,75N; 3-H_2SO_4 1N; 4-H_2SO_4 1,25N; 5-H_2SO_4 1,5N.

Tabelul 1

VALORILE MEDII ALE CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA CONCENTRAŢII INIŢIALE EGALE ALE CELOR DOI REACTANŢI: $1,25.10^{-3}$M, $1,50.10^{-3}$M, $1,75.10^{-3}$M, LA DIFERITE CONCENTRAŢII DE ACID ŞI CELE TREI TEMPERATURI

$C_{O,IBA} = C_{O,CE}$	$1,25.10^{-3}$M			$1,50.10^{-3}$M			$1,75.10^{-3}$M		
Temperatură,	°C	15	25	35	15	25	35	15	25	35
	$k[l.mol^{-1} s^{-1}]$									
Concentraţii H_2SO_4	0,5N	0,080	0,150	0,260	0,080	0,150	0,260	0,080	0,149	0,261
	0,75N	0,120	0,210	0,360	0,120	0,209	0,360	0,120	0,210	0,360
	1,00N	0,170	0,280	0,450	0,170	0,279	0,450	0,170	0,280	0,450
	1,25N	0,200	0,330	0,530	0,200	0,330	0,532	0,200	0,330	0,530
	1,50N	0,250	0,380	0,610	0,252	0,382	0,609	0,252	0,380	0,610

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ MEDII CA FUNCŢII DE CONCENTRAŢIA INIŢIALĂ A IZOBUTIRALDEHIDEI, LA DIFERITE CONCENTRAŢII DE ACID. $C_{CE} = 1,25.10^{-3}$M

Concentraţia IBA		0,008M	0,009M	0,01M	0,012M
	k_{exp} min^{-1}				
H_2SO_4 0,5N	15°C	0,038	0,043	0,048	0,058
	25°C	0,070	0.080	0,090	0,100
	35°C	0,125	0,140	0,156	0,178
H_2SO_4 0,75N	15°C	0,058	0,065	0,072	0,086
	25°C	0,100	0,113	0,126	0,151
	35°C	0,175	0,194	0.216	0,259
H_2SO_4 1N	15°C	0,082	0,092	0,102	0,122
	25°C	0,134	0,151	0,168	0,202
	35°C	0,216	0,243	0,270	0,324
H_2SO_4 1,25N	15°C	0,095	0,108	0,120	0.144
	25°C	0,158	0,178	0,198	0.238
	35°C	0,254	0,268	0,318	0,382
H_2SO_4 1,5N	15°C	0,120	0,135	0,158	0,180
	25°C	0,182	0,205	0,228	0,439
	35°C	0,293	0,329	0,366	0,439

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRILOR DE ACTIVARE ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA ACIDULUI SULFURIC

Concentraţia H_2SO_4	0,5N	1,75N	1,0N	1,25N	1,5N
E, J/mol	43,400	38,900	36,600	35,800	34,400
A, $l.mol^{-1}{}_s{}^{-1}$	$6,08.10^6$	$1,40.10^6$	$7,25.10^5$	$6,28.10^5$	$2,83.10^5$
$\Delta S_{298}^{o\neq}$, J/mol.K	-115,0	-127,20	-132,70	-133,90	-140.50
$\Delta H_{298}^{o\neq}$, J/mol	40,900	36,400	34,100	33,300	30,900
$\Delta G_{298}^{o\neq}$, J/mol	72,270	74,300	73,640	73,200	72.770

sulfuric, forma acestora fiind:

$k = b.C^a$ (1)

Parametrii b şi, respectiv, a ai ecuaţiei (1) depind de temperatură. Ecuaţiile stabilite în domeniul de concentraţii urmărit la cele trei temperaturi sînt:

$k_{15} = 2,30.C$ (2)

$k_{25} = 2,80.C^{0,76}$ (3)

$k_{35} = 3,30.C^{0,87}$ (4)

II. Concluzii

1. Reacţia dintre izobutiraldehidă şi sulfat de ceriu(IV) în soluţii apoase de acid sulfuric este de ordinul 1 în raport cu ambii reactanţi.
2. Viteza de reacţie depinde de concentraţia acidului sulfuric. Dependenţa constantei de viteză de concentraţia acidului este complexă. Ecuaţiile (2-4) permit calculul constantei de viteză şi la alte concentraţii de acid sulfuric cuprinse în domeniul cercetat.
3. Parametrii de activare variază cu concentraţia acidului (tabelul 3) şi sînt în concordanţă cu valorile parametrilor respectivi prezentaţi în literatură pentru reacţiile de oxidare ale aldehidelor [3–6].

Bibliografie

1. PORAICU, M., MERCA, E., PĂCURARIU, C. şi TRIBUNESCU, P., Rev.Chim. (Bucureşti), 39, nr.6, 1988, p.543.
2. PORAICU, M., PĂCURARIU, C. şi TRIBUNESCU, P., Bul.St.Tehn.,IPTVT, Ser.CHIMIE, 34, nr.48, 1989, p.47.
3. KALEDKOVSKA, M. şi NOVAKOWSKI, L., Zh.Prikl.Khim., 55, nr.5, 1982, p.1 111.
4. SHARMA, S. şi KUDESIA, V.P., Kin.Katal.Lett., 13, nr.1, 1982, p.55.
5. GREENWOOD, N.N. şi EARASHAW, A., "Chemistry of the elements", Pergamon Press, Oxford, 1984, p.1 175.
6. JERRY, M., "Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure", 2nd.Ed., Mc.Graw-Hiel International Book Company, Hamburg, 1984, p.1 083.

Intrat în redacţie: 11. V. 1990.

BIOTEHNOLOGIE

Cicluri biologice sau biocicluri

În general, prin cicluri biologice se înţeleg acele evenimente, fenomene, structuri etc., pentru care este caracterisică o anumită repetitivitate spaţială, temporală, informaţională etc. şi care se plasează în domeniul fenomenului vieţii.

În sensul acestei definiţii ar părea că ciclurile biologice reprezintă o realitate foarte cuprinzătoare şi că, în afara lor, fenomenul vieţii ar cuprinde foarte puţine aspecte.

Este, desigur, numai o impresie, dar eliminarea ei nu este o sarcină uşoară. Poate că o imagine aproximativă se va forma abia după ce problema va fi discutată un timp. Asupra ciclurilor biologice, datorită vastităţii domeniului, se va impune o anumită operaţie logică, analitică de fapt, de clasificare. Va trebui, însă, tocmai datorită vastităţii domeniului, să ne resemnăm cu neputinţa de a folosi un singur criteriu de clasificare a ciclurilor biologice. S-ar putea vorbi, în mare, de două tipuri de cicluri biologice: materiale şi imateriale, după cum, de asemenea, se poate vorbi de cicluri temporare şi spaţiale, dar aceste prime criterii nu sînt nici pe departe suficiente pentru descrierea, nu a tuturor, nici măcar a celor mai importante puncte din care fenomenul poate fi privit şi deci descris în mod semnificativ.

Este vorba de o imagine de o mare complexitate şi, din acest motiv, cea mai practică manieră de lucru rămîne descrierea pur şi simplu a cîtorva din cele mai importante categorii de fenomene din categoria ciclurilor biologice.

Ar trebui, de asemenea, ca înainte de a porni la acest drum să se mai ţină seama de un mare fenomen complementar (domeniului vieţii) căruia pînă în momentul de faţă nu i s-a acordat cuvenita atenţie - moartea. Multe dintre ciclurile biologice se desfăşoară cu participarea acestui personaj sublim ale cărui trăsături ar trebui mai atent studiate. Înfăţişarea lui sublimă este uneori o quintesenţă a cunoaşterii de care o prejudecată ilogică ne-a împiedicat mult timp să ne apropiem.

Împletirea foarte strînsă a celor două fenomene - moarte-viaţă - ne impune această grijă, şi cu toate că exprimările de mai sus poate că nu sugerează rigoarea ştiinţifică necesară, este totuşi bine să o presupunem.

De altfel, existenţa proceselor necrobiotice, ele însele adînc implicate în desfăşurarea unor cicluri biologice, este de natură să ilustreze cele afirmate anterior.

Există, prin urmare, o primă categorie de cicluri biologice şi anume categoria ciclurilor materiale, înţelegîndu-se prin aceasta structuri materiale ciclice sau mai scurt, structuri ciclice. Unele dintre acestea se găsesc practic la limita dintre viaţă şi evenimentele inanimate. Cel mai bun exemplu al acestei categorii îl reprezintă structurile chimice - biochimice ale unor compuşi (în marea lor majoritate organici).

Fără a pretinde exhaustivitate vor fi considerate ca ilustrative ciclurile aromatice şi hidroaromatice (cu variantele homociclice şi heterociclice), macrociclurile porfirinice şi macrolidice, antibioticele de tip dicetopiperazinic (sporidesmine, gliotoxine, echinulina etc.), feredoxinele şi cîteva macrocicluri ternare (C,H,O). Se va încerca în fiecare caz o anumită corelare a respectivei structuri cu funcţiunea biologică (fiziologică) îndeplinită şi, implicit, şi o anumită punere în poziţie (acolo unde există un minimum de elemente) în raport cu fenomenul evoluţiei biosistemului considerat.

Una dintre structurile ciclice fundamentale în chimia organică şi, totodată, foarte strîns asociată structurii sistemelor vii este structura aromatică. În acest sens, deşi se cunosc numeroşi compuşi aromatici participanţi la realizarea structurii biosistmelor, foarte caracteristic este sistemul aromatic cel mai simplu, de fapt clasic, sistemul benzenic. Dintre foarte numeroasele molecule organice care îl conţin, cele mai reprezentative rămîn două: fenilalanina şi p-hidroxifenilalanina (adică tirozina). Ambii compuşi fac parte din categoria aminoacizilor şi, aşa cum s-a văzut şi în altă parte, este vorba de aminoacizi fundamentali, codificabili, care au existat de la începutul vieţii pe pămînt (sau în orice caz, dintr-o etapă foarte timpurie).

În privinţa acestor doi derivaţi alchilici (cu alchil substituit, funcţionalizat alfa-aminoacidic) este important să se reţină faptul că deşi diferenţele structurale par minore (o singură grupare OH) cei doi au fost priviţi de către biosistem (prin actul codificării) ca structuri foarte diferite. Ei au fost codificaţi individual (1), nu li s-a considerat nici un moment posibilitatea formării prin derivatizare (respectiv, tirozina din fenilalanină).

Codificarea a impus considerarea lor ca descendenţi egali ai unui precursor comun şi niciodată, pînă în momentul de faţă, nu este cunoscută în sistemele vii conversia vreunuia din cei doi aminoacizi în perechea sa (indiferent în care sens). Ceva mai mult, ne aflăm în situaţia fericită de a cunoaşte şi intermediarul ciclic precursor comun pe care codificarea îl presupune (adică acidul prefenic). Ar mai trebui remarcat că formarea structurilor benzenice de acest fel decurge strict în cadrul ternar (C,H,O) al unui lanţ de procese plasat în categoria conversiilor acizilor carboxilici.

Un fapt, de asemenea, deosebit de semnificativ (şi totodată o ilustrare a principiului că biochimia este o parte a chimiei, în mod special a celei organice) îl reprezintă acela că diferenţa dintre cei 2 compuşi, gruparea OH din ciclul benzenic, este un "amănunt" determinant pentru rolul moleculei formate. Atunci cînd în molecula tirozinei au loc substituţii (I, Br şi mult, mult mai rar Cl) substituentul este orientat nu de radicalul alchilic, ci tocmai de gruparea -OH, adică de acel element structural care determină cea mai importantă transformare a structurii.

În fond acum se pune problema: cît de aromatic este fenolul în raport cu benzenul? În natură mai apar şi compuşi cu structură naftalinică. Trebuie subliniat că nu au nici pe departe rolul şi frecvenţa compuşilor aromatici menţionaţi. Formarea lor în biosisteme urmează o cu totul altă cale. De altfel, odată ajunşi în acest punct trebuie să se precizeze că structurile policiclice condensate aromatice urmează o cu totul altă cale metabolică, aceea a derivaţilor policetonici. Este evident că biosistemele fac, în această privinţă, o diferenţă fermă între aromatismul mononuclear, benzenic, şi cel polinuclear naftalinic, antracenic, tetracenic etc.

Un loc aparte în categoria structurilor aromatice policondensate revine derivaţilor naftalinici. Deşi cu mult mai puţin numeroşi, în calitatea lor de al doilea termen al seriei, ei se bucură totuşi de o atenţie specială din partea biosistemelor, în sensul că cel mai important izomer de valenţă al sistemului naftalinic, sistemul azulenic este bogat reprezentat în natură, respectiv, în regnul vegetal.

Trebuie însă remarcat faptul că această "preocupare" rămîne totuşi undeva într-o zonă mai puţin rapidă a evoluţiei şi, totodată, mai de început. Chiar pentru plante, respectivii compuşi nu constituie un capitol plasat într-un domeniu esenţial al evoluţiei lor (cel puţin pînă în momentul de faţă aşa apar lucrurile).

În privinţa animalelor mai cunoscut este un singur exemplu, ariciul de mare, pentru care se cunoaşte un compus naftalinic ce deţine rolul de hormon (2). Este vorba de o p- chinonă (1-4) polihidroxilată, deci de un compus despre a cărui aromaticitate ar fi extrem de puţin de spus. Mai curînd s-ar putea vorbi despre un foarte îndepărtat precursor al compuşilor perhidrofenantrenici. Dar cu multă precauţie şi, oricum, cu rezervele impuse de argumentul taxonomic.

În fine, revenind la compuşii aromatici mononucleari ar mai merita să fie reţinuţi compuşi ciclici fenolici, deosebit de caracteristici pentru metabolismul vegetal (adică al liguinei). Există aici un anumit paralelism general cu edificarea sistemului aromatic benzenic descris anterior. Punctul de plecare îl constituie şi în acest caz glucidele. Punctul de separare, însă, apare în etapa ciclizării. Deşi mai puţin studiat, metabolismul compuşilor fenolici pare serios legat (cel puţin în etapa ciclizării) de formarea structurilor inozitolice. În fond ar fi greu de explicat prezenţa atît de masivă şi diversă a inozitolilor în vegetale, şi mai ales în cele în care liguina este o prezenţă caracteristică.

Formarea derivaţilor fenolici din derivaţi inozitolici este un fenomen de mult constatat în chimia organică, dar şi în biochimie. Mai puţin studiată este însă influenţa factorilor sterici care, fără îndoială, are o importanţă covîrşitoare pentru desfăşurarea fenomenului şi deci ar fi de natură să explice posibilităţile de dirijare "in vivo" a proceselor de formare specifică a fenolilor mononucleari. Multe din aceste cercetări, în pofida aspectului lor de cercetări fundamentale, ar fi foarte bogate în consecinţe practice pentru domeniul biotehnologiei. Ceea ce s-ar numi dirijarea şi controlul proceselor biosintetice ar avea mult de cîştigat din asemenea investigaţii.

În fine, revenind la problema structurilor heteroaromatice vor trebui menţionate încă două tipuri de compuşi: mononucleari şi polinucleari.

Din prima categorie, cel mai caracteristic reprezentant îl constituie piridina, prezentă precum se ştie în multe structuri de mare importanţă, sub forma unor derivaţi (vezi vitamina PP), dar şi ca atare, liberă (în multe plante). Este, în privinţa edificării acestui sistem heteroaromatic, foarte caracteristică plecarea de la derivaţi cu un nivel de oxidare mult mai scăzut decît în cazul benzenilor. Acolo se pleca din metabolismul glucidic. În cazul piridinei se porneşte de la compuşi aminocarbonilici. Ceva mai mult, în natură ciclohexanul este practic necunoscut, în timp ce derivatul corespunzător al piridinei este larg reprezentat (şi de regulă prezent alături de aceasta, ceea ce sugerează relaţii genetice foarte strînse).

Dacă ar trebui să existe o paralelă între aminoacizii aromatici ar trebui să se reţină că, în timp ce un aminoacid derivat de la naftalină este în prezent necunoscut în natură, se cunoaşte în schimb (şi este extrem de important) un aminoacid heteroaromatic biciclic cu structură condensată. Este vorba de triptofan, acelaşi compus de la care porneşte şi una dintre cele mai importante sinteze ale structurii piridinice a vitaminei PP.

Formarea sa este strîns legată de formarea celor doi aminoacizi benzenici menţionaţi anterior (fenilalanina şi tirozina). Este şi el un compus de aceeaşi importanţă, fiind, ca să spunem aşa, "atestat documentar" încă din vremea edificării codului genetic în care el este expres menţionat.

Ceva mai mult triptofanul pare implicat în mod amplu în studiile de evoluţie a codului genetic.

Înainte de a trece la prezentarea unor structuri ciclice de mare importanţă pentru edificarea sistemelor vii este momentul să se menţioneze o categorie de compuşi consideraţi mai puţin din punctul de vedere al ciclităţii lor, deşi altfel destul de amplu comentaţi în lucrările de biochimie. Este vorba despre zaharuri. A devenit un fapt care se subînţelege, pînă la a nu mai fi observat uneori, că zaharurile îşi petrec cea mai mare parte a vieţii lor în stare ciclizată. Din punct de vedere metabolic acest fapt are semnificaţia unei anumite compensări reparatorii a marii lor reactivităţi.

Într-un mod mai general, aceasta nu este altceva decît manifestarea unei foarte pronunţate capacităţi informaţionale a structurii zaharurilor - o excepţional de amplă dezvoltare a izomeriei. Aceasta joacă, fără discuţie, un rol capital în posibilităţile atît de mari ale zaharurilor de a realiza conexiuni foarte flexibile, cu multe alte metabolisme. Uneori aceste fenomene de izomerie au urmări dintre cele mai importante pentru structura biosistemelor. Astfel, structura plană a ciclului furazonic al pentozelor din acizii nucleici (în mod special, din acizii dezoxiribonucleici) este determinantă pentru împachetarea foarte compactă a helixului duplex sub a cărui formă există de regulă molecula de ADN. Dacă s-ar face un calcul modest asupra unui model în care ciclul furazonic ar fi înlocuit prin cel piranozic, s-ar constata un grad de condensare al materialului nuclear din care ar reieşi consecinţe dintre cele mai nefavorabile pentru fiziologia genomului. Dar acesta nu este unicul exemplu asupra importanţei tipului de stare ciclică a zaharului considerat într-o structură biochimică vitală.

Considerarea unui exemplu care pare banal, acela al celulozei, va furniza şi el unele concluzii interesante. Formată în mod exclusiv din molecule de glucoză, celuloza ajunge datorită structurii sale la proprietăţi absolut opuse "monomerului" pe baza căruia se formează şi anume: glucoza e dulce, dar celuloza insipidă, glucoza este foarte solubilă în apă, dar celuloza abia dacă se îmbibă puţin, glucoza este foarte reactivă, dar celuloza este inertă, glucoza nu are, dar celuloza are, proprietăţi mecanice speciale etc. Multe din aceste proprietăţi şi încă altele reprezintă consecinţe directe ale fenomenului "cristalizării" celulozei, adică al unei aşezări ordonate, compacte, ale moleculelor celulozice, unele în raport cu altele, cu fixarea acestor structuri prin stabilirea unor legături de hidrogen.

Toate acestea nu ar fi posibile în afara unei structuri ciclice a moleculelor de glucoză angajate în structura polimerului.

Ceva mai mult, nu oricare dintre structurile ciclice posibile ar face posibil setul de proprietăţi menţionat (şi care este caracteristic celulozei naturale). Este inutil (sau este util numai în scopuri demonstrative) să se considere posibilităţile de a realiza o structură celulozică de tip compact prin utilizarea unor unităţi glucozice cu structură pironozică. Poate un model elaborat cu utilizarea calculatorului ar spune ceva.

Din punct de vedere chimic, după logica obişnuită, ar trebui să se pună întrebarea: de ce nu există o celuloză formată din fructoză, dacă ciclul furanozic ar fi fost mai bun (deoarece se cunoaşte că fructoza adoptă în mod natural mai ales această structură). Totuşi, un asemenea caz nu se cunoaşte.

În fine, revenind la celuloza piranozică, trebuie să se mai pună o singură întrebare. Dată fiind posibilitatea ciclului piranozic de a exista în cele două forme: scaun şi baie (un fel de trans şi cis faţă de planul ciclului) este posibilă existenţa numai a celulozei trans (adică scaun) sau ar fi posibilă şi existenţa unei celuloze cis (adică baie)? Dacă da, cam ce proprietăţi ar avea ? Dacă cele două tipuri ar coexista, aceasta ar obliga la existenţa pentru celuloza reală a unei alternanţe a zonelor cristaline (trans) cu cele amorfe (cis, care nu permit structurarea compactă). Ar fi oare aceasta explicaţia structurii reale a celulozei ? Oricare ar fi răspunsul, pare totuşi destul de logic să se admită faptul că soluţia problemei implică cercetarea atentă a problemelor de izomerie a "monomerului" (implicit cea de tip ciclic).

Din punct de vedere al structurii finale a celulozei există obiectiv o neechivalenţă între monomerii celulozici situaţi în cele două tipuri de zone: amorfe şi cristaline.

În fine, aparte de cele discutate în legătură cu structura celulozei, trebuie să facem remarca referitoare la structura tuturor polizaharidelor, că acestea au stricto sensuu structura unor lanţuri (indiferent că lineare, ciclice sau ramificate) în care se succed structuri ciclice, avînd distribuţia zalelor unui lanţ.

Nicăieri mai mult decît în cazul polizaharidelor, termenul de lanţ nu este utilizat într-un sens atît de propriu.

Fără intenţia de a trece neapărat la problema ciclurilor mari, adică la macrocicluri, trebuie însă menţionată şi chestiunea structurilor ciclice a unor polimeri cu grad inferior de polimerizare (mai curînd policondensare, dacă e să ţinem seama de mecanismul formării lor). Există în principiu două situaţii: aceea a homopolimerilor şi aceea a heteropolimerilor.

În primul caz ne reîntîlnim cu glucoza legată 1-4 glicozidic, însă, de data aceasta, prin legături alfa. Este vorba de ciclodextrine formate la hidroliza amidonului.

De asemenea, este interesant de reţinut că amidonul însuşi (şi reacţia lui cu iodul o dovedeşte) adoptă o structură spiralată strînsă, fiecare tură de spirală (fiecare spiră), putînd fi considerată un început de ciclu. De fapt este un ciclu deschis şi anticipează deci tendinţa de ciclizare. Din acest punct structura helicoidală a polipeptidelor şi a polinucleotidelor constituie ilustrări suplimentare ale unui fenomen general.

În privinţa heteropolimerilor fenomenul nu rămîne la nivelul tendinţelor, exemplele fiind şi de data aceasta deosebit de interesante şi cu implicaţii fiziologice remarcabile. În categoria derivaţilor aminoacizilor se cunosc două tipuri de asemenea compuşi polipeptidici ciclici.

Este vorba de unii hormoni polipeptidici ciclici şi despre unele antibiotice polipeptidice de asemenea ciclice.

Rolul informaţional (molecule-semnal) al hormonilor respectivi este de domeniul evidentului. Asupra respectivilor compuşi antibiotioci este însă potrivit să se insiste pentru a se sugera că ne găsim în faţa unui mijloc de otrăvire, dereglare, a sistemului informaţional al sistemului agresat. Cu alte cuvinte, este vorba tot de un fel de molecule semnal, dar de tip deosebit, adică molecule semnal inductoare ale unor evenimente metabolice dăunătoare biosistemului în care se desfăşoară [3].

Asupra acestor antibiotice este necesar să se revină din perspectiva evoluţiei proceselor lor biogenetice, deoarece există în această privinţă un fenomen de natură să clarifice poziţia anumitor biosisteme în raport cu structurile moleculelor de bază.

În privinţa compuşilor polinucleotidici există, un element deosebit de caracteristic, care le diferenţiază de aminoacizi. În timp ce la nivelul acestora din urmă ciclizarea minimă apare la nivelul a două unităţi (şi numeroasele finisări ce intervin la nivelul unor compuşi dicetopiperazinici statuează caracterul recunoscut al procesului de către biosistem), în cazul nucleotidelor, din contră, ciclizarea apare chiar la nivelul monomerului (cazul c-AMP) şi nu este cunoscută la nivelul dimerului. Legarea antiparalelă a două nucleotide între grupele OH din poziţiile 3 şi 5 ale pentozelor nu este cunoscută pînă în prezent.

În schimb, există legarea chelatică a două nucleotide, dar din molecule diferite, prin legături de hidrogen. La nivelul unor structuri superioare însă, formarea ciclurilor este o etapă fiziologică obligatorie şi de mare importanţă. În acest sens, simpla menţionare a plasmidelor şi apoi a cromozomului bacterian circular, ilustrează cu prisosinţă cele afirmate mai sus.

Asupra importanţei practice a acestui tip de compuşi, tehnologia ADN recombinant spune suficient.

Totuşi, aceste structuri ciclice se asociază în general stadiilor timpurii ale evoluţiei, ele presupunînd probabil (şi exploatînd) o mai pronunţată stabilitate chimică.

Bibliografie

1. LEHNINGER, A.L., "Biochemistry", p.718, Ediţia a II-a, 1970, Worth Publishers, Inc.
2. NENIŢESCU, D., "Chimie organică", Ediţia a VI-a, Ed.Didact. şi Pedag.,Bucureşti, II, 1968, p.474.
3. MIURA, Y., "Antibiotics and replication", China University, Ediţia a X-a rev.1979.

MIHAI ZAMFIR

MARKETING - MANAGEMENT

Management pentru procesele care utilizează produse chimice cu grad înalt de periculozitate

Reglementările propuse de OSHA pentru management în vederea protecţiei în cazul proceselor care utilizează produse chimice periculoase, au fost anunţate în "Federal Register", S.U.A. la 17 iulie 1990. Aceste reglementări urmează să fie implementate într-un program denumit Process safety management (PSM). Programul trebuie să îndeplinească mai multe condiţii: să fie uşor de condus (manageable), să fie funcţionabil pentru părţile care sînt însărcinate cu implementarea, să fie cuprinzător şi eficient din punct de vedere al costului. În timp ce conducerea şi eficienţa costului oricărui astfel de program vor depinde de factori circumstanţiali, industria a început să accepte elemente care să contribuie la aplicarea programului (PSM).

Astfel, industria a luat iniţiativa prin American Petroleum Institute (API) şi Chemical Manufactures Association (CMA) pentru implementarea acestui program.

În urma cererii OSHA, Organization Resources Counselors, Inc. a publicat în decembrie 1988 recomandările în vederea managementului proceselor periculoase cu substanţe cu potenţial catastrofal. Acest document a fost folosit ca ghid de recomandări pentru OSHA în pregătirea standardului federal şi a devenit o sursă valoroasă pentru toate dezvoltărie care au urmat.

Tot în 1988, Center for Chemical Process Safety (CCPS) din Institutul american pentru inginerie chimică, a publicat o foaie volantă (pamphlet) care identifică 12 elemente tehnice şi cere ca acestea să fie incluse în orice program de management pentru procesele chimice periculoase.

Cele două documente menţionate mai sus au fost distribuite în industrie. În 1990 au fost cuprinse în acest program, o serie de anexe, printre care: prevenirea sau minimalizarea efectelor catastrofale legate de materiale toxice, inflamabile sau explozive, riscul instalaţiilor care operează cu produse chimice cu posibile efecte adverse pentru sănătatea omului şi a mediului înconjurător. Se cere ca OSHA să promulgheze un standard de protecţie PSM pînă la 15 noiembrie 1991.

Atît industria cît şi organizaţiile guvernamentale au programe activ dezvoltate şi curent implementate, proiectate pentru minimalizarea atît a împrejurărilor cît şi a efectelor materialelor care implică incidente acute cu potenţial catastrofal.

Hydrocarbon Processing, febr.1991, p.105.

L.P.

Marketing în industria chimică din ţările dezvoltate

Statele Unite

În anul 1990, industria chimică din S.U.A. a înregistrat o creştere a vînzărilor de 3% ajungînd la o valoare de 263 mrd.$. Creşterea mai mică a acestora precum şi mărirea costurilor materiilor prime, datorate războiului din Golf, au dus totuşi la scăderea profiturilor din industria chimică, de la 24,8 mrd. $ în 1989, la 22,5 mrd.$ în 1990. În schimb exporturile de produse chimice au crescut la 38 mrd. $ faţă de 37 mrd. $ în 1989 iar importurile au crescut la aproximativ 22,2 mrd. $, asigurînd pentru industrie un surplus de aproximativ 15,8 mrd. $, mai scăzut faţă de 1989 cînd acesta a fost de 17,9 mrd. $. Pentru a se ajunge la cifra profiturilor din 1989, au intervenit investiţiile străine directe, redevenţele, taxele de licenţă şi altele.

Ca urmare, industria chimică a contribuit cu un surplus de aproximativ 21 mrd. $ la balanţa de conturi curente a S.U.A. din 1990, devenind una din ramurile industriale principale net exportatoare ale ţării. Pentru 1991 s-a apreciat o creştere a vînzărilor de 4-6%. În anul 1990 instalaţiile chimice au funcţionat cu 81,7% din capacitatea nominală mai scăzută decît în 1989 cînd a fost de 83,4% iar pentru 1991 se apreciază să se ajungă pînă la 80,7% din capacitatea nominală.

Cheltuielile de capital pentru instalaţii şi echipamente noi s-au cifrat în 1990 la 20,8 mrd. $, puţin mai mult faţă de 1989 şi vor creşte în continuare cu încă 13% în 1991. Din aceste cheltuieli, aproximativ 15% vor fi utilizate pentru controlul poluării mediului înconjurător. Cheltuielile destinate cercetării şi dezvoltării au atins în 1990 cifra record de 12,7 mrd.$, cu 1 mrd. $ mai mult decît în 1989 şi de trei ori mai mult faţă de 1979. În anul 1991 aceste cheltuieli se vor mări cu încă 5-6%. Numărul angajaţilor în industria chimică a crescut în 1990 nesemnificativ, fiind în medie 1086000 iar pentru 1991 s-a apreciat, de asemenea, o creştere modestă.

Japonia

Din 1986 pînă în 1988, industria chimică japoneză a progresat, susţinută fiind de creşterea cererii interne. În 1989 cererea a scăzut cu 6,3% iar în 1990 cu 4,2%. Exporturile au ajuns în 1990 la 15,9 mrd.$ iar importurile la 16 mrd. $. Impulsionate de cererea acută de produse şi de entuziasmul manifestat faţă de cercetare şi dezvoltare, investiţiile pentru instalaţii şi echipamente noi au crescut în 1990 cu 10%. Pentru 1991 totuşi, rata de creştere a acestor investiţii se apreciază să scadă, în bună parte, datorită războiului din Golf. Costurile de producţie au crescut cu 4,9% în 1990, iar profiturile au scăzut, mai ales din cauza costurilor mai mari ale materiilor prime.

În general, performanţele economice ale industriei chimice din Japonia sînt în declin.

Pentru viitor se aşteaptă ca cercetarea şi dezvoltarea să se dezvolte în acest domeniu iar controlul poluării mediului înconjurător va fi intensificat. În acest scop, firma Japan Chemical Ind. Assn. a elaborat în 1990 "Principii directoare în vederea ameliorării mediului înconjurător, a sănătăţii şi a securităţii".

Pentru viitorul pe termen scurt, companiile individuale îşi vor modifica structura.

Marea Britanie

Chemical Industries Assn. (C.I.A.) apreciază o scădere cu 1% în anul 1991, în industria chimică. În toate sectoarele, cu excepţia medicamentelor, C.I.A. apreciază declinul producţiei sau menţinerea la acelaşi nivel, în prima jumătate a anului 1991, cu o uşoară ameliorare în a doua jumătate a anului. Cererea internă apreciindu-se să scadă cu 1,5%, volumul importurilor va creşte numai cu aproximativ 1%. În acelaşi timp, avînd în vedere declinul pieţelor de export, volumul exporturilor va creşte cu numai 2%.

Preţurile produselor chimice se apreciază să crească cu 5% în 1991, avînd în vedere preţul ţiţeiului de 25 $/baril. Investiţiile în industrie vor fi micşorate cu mai mult de 10%. Numărul angajaţilor, care a scăzut cu ≈ 1% în 1990, probabil va scădea cu ≈ 2% în 1991, ajungîndu-se la ≈310 000 angajaţi.

Balanţa comercială a produselor chimice care a fost de 2,4 mrd. lire în 1990, se prevede să ajungă la 2,6 mrd. lire sterline în acest an.

Franţa

Industria chimică din Franţa, după o creştere de 6,2% în 1988 şi de 6,5% în 1989, a înregistrat în 1990 o creştere mai mică de 2,4%. Ritmul încetinit este atribuit crizei economice din S.U.A. şi din cea mai mare parte a Europei. În Franţa balanţa comercială în industrie a înregistrat o scădere în 1989. Exporturile s-au menţinut la acelaşi nivel iar importurile au crescut cu 3,5% ceea ce indică o capacitate de producţie insuficientă în ţară. În anul 1991, excedentul schimburilor externe a fost de 17,4 mrd. franci, faţă de 21,9 mrd. în 1989. Deficitul cu S.U.A. a crescut de la 3488 mil. franci în 1989 la 4516 mil în 1990 iar cu Japonia a crescut în 1990 la 432 mil. franci.

Principalele pieţe pentru produsele chimice din Franţa au fost: America de Sud, India şi o parte din Asia. Exporturile spre Europa de est au crescut cu 22%. Exportul în Germania a crescut cu 6%, iar importul, din această ţară, a crescut cu 4%. Astfel, deficitul s-a stabilit la 6600 mil. franci.

Profiturile în industria chimică au suferit în 1990 datorită deteriorării economice şi a creşterii preţurilor produselor petroliere. Rata profiturilor după taxe a trecut de 5,5% din cifra de afaceri în 1989 la ≈ 4% în 1990.

Investiţiile în industria chimică franceză au atins o cifră record, 23 mrd. franci. Totuşi achiziţiile din străinătate s-au redus. În 1991, investiţiile în industria chimică au reprezentat 7% din cifra de afaceri. Numărul angajaţilor a crecut cu 1,1% în 1989 şi 0,3% în 1990 iar pentru 1991 s-a apreciat o stagnare a creşterii. În 1990, salariile au crescut cu ≈ 4,5%.

Ponderea investiţiilor în vederea modernizării şi ameliorării productivităţii, va creşte. În schimb va scădea ponderea produselor noi precum şi a noilor capacităţi.

Germania

În 1990 industria chimică a întîmpinat o serie de greutăţi. Reevaluarea mărcii germane (DM) faţă de principalii parteneri comerciali şi restrîngerea activităţii în exterior (în special în S.U.A. şi Marea Britanie) a dus la scărea exporturilor pentru prima oară de mai mulţi ani la 84,5 mrd. DM. Astfel rata exportului a scăzut de la 54% la 52%. Numai datortă cererii interne foarte mari, fiind inclusă şi cererea noilor landuri federale, producţ a chimică în 1990 a crescut cu 2,3%. Cu o cifră de afaceri de 162,4 mrd. DM industria chimică a depăşit cifra din 1989 cu 1,4%.

În cea de a doua jumătate a anului 1990, criza din Golf a condus la o creştere puternică a preţurilor materiilor prime. Din august pînă în decembrie, preţurile etilenei, propilenei sau benzenului au fost cu ≈ 25% mai mari faţă de nivelul din iulie din 1990. În prima jumătate a anului 1990, preţurile la producător au scăzut puternic. În a doua jumătate a anului, costurile mărite ale materiilor prime a împiedicat aprovizionarea suficientă şi deci au apărut întîrzieri pe piaţă.

În faţa acestei situaţii, profiturile au scăzut puternic, în medie cu 25%. Pe piaţă au apărut situaţii diferenţiate: companiile profilate în principal pe produse prelucrate şi-au îmbunătăţit rezultatele în comparaţie cu 1989, în timp ce companiile care activează în principal în sectoarele legate de materiile prime au înregistrat pierderi, în aceeaşi perioadă. În timpul primelor luni ale anului 1991, cererea pentru produse chimice a rămas puternică.

În cursul anului 1991 companiile chimice din Germania vor investi ≈ 13,5 mrd. DM în mijloace fixe, ≈ 8% mai mult decît în 1990. În plus, se vor investi ≈ 1 mrd. DM în cele cinci noi landuri.

Deşi climatul economic pe plan mondial în ceea ce priveşte industria chimică nu este suficient de favorabil, producţia în industria chimică a Germaniei, este încă ridicată. Efectele economice, politice şi ecologice, în urma războiului din Golf, nu pot fi încă estimate în totalitate. Se pare că preţul ţiţeiului este acceptabil şi că fluctuaţiile dolarului S.U.A., au fost depăşite. Totuşi, nesiguranţa dezvoltărilor economice în S.U.A şi Marea Britanie precum şi problemele economice din estul Germaniei, descurajează aşteptările pentru următoarele cîteva luni. Totuşi se apreciază că sectoarele orientate spre consum şi cererea internă, vor avea rezultate bune.

În ciuda acestei incertitudini se apreciază pentru întreg anul 1991 o rată de creştere cantitativă de 2% şi o creştere a cifrei de afaceri de 4%.

Numărul angajaţilor în această industrie rămîne la aproximativ 600 000.

Italia

În general, în această ţară, industria chimică s-a orientat, în ultima decadă, spre economie de energie. Investiiile în instalaţii s-au redus, în schimb, fondurile pentru cercetare şi dezvoltare s-au mărit. Exporturile în Europa au crescut de la 39% la 48%.

În prezent industria chimică face eforturi să fie competitivă în faţa unei serii de probleme, cum ar fi: costul energiei, ineficienţe în domeniul transportului, infrastructurii, cercetării şi în sectorul administrativ. Producţia produselor chimice de bază a scăzut cu 1,1% în 1990. Producţia de fibre a crescut după un an dificil (1989), sectorul materialelor plastice s-a dezvoltat. În alte domenii s-au înregistrat scăderi (ex. îngrăşăminte chimice).

Industria chimică s-a dezvoltat în 1990, cu 1,6%, în comparaţie cu 2,8% în 1989. Pentru 1991 se apreciază o creştere de 1,2%. În domeniul produselor chimice de bază au fost repuse în funcţiune o serie de instalaţii. În anul 1990, deficitul comercial, în domeniul produselor chimice, a fost de 10500 mrd. lire. S-ar putea ca în continuare situaţia să se înrăutăţească datorită slăbirii pieţelor de export şi a scăderii bruşte a preţurilor principalelor produse chimice. O scădere a cererii a stopat deteriorarea deficitului în industria produselor chimice principale (cu excepţia materialelor plastice). În 1991 însă se apreciază o creştere a cererii. Aprovizionarea internă se aşteaptă să se îmbunătăţească. Preţurile însă vor agrava situaţia importului.

Elveţia

În această ţară, industria chimică este o ramură importantă. În 1990 s-a realizat un surplus din export de 7,8 mrd. franci elveţieni, faţă de un export total care a însumat 18,4 mrd. franci, astfel asigurîndu-se balanţa plăţilor din Elveţia prin unul din cele mai mari surplusuri din întregul sector industrial. În plus, industria chimică este, pe plan intern, pe locul doi în ceea ce priveşte numărul angajaţilor, respectiv 72000 persoane. În cadrul exporturilor de produse chimice, produsele farmaceutice reprezintă 44% (în valoare), produsele agrochimice şi coloranţii, fiecare între 10-12%. Structura ramurii şi gama de produse a acesteia sînt variate. În afară de marile firme din Basel, industria chimică are ≈ 340 firme mai mici.

Lipsa de materii prime şi un spirit inventiv, au dus la concentrarea atenţiei, în această ramură, asupra produselor organice fine şi în special asupra domeniului produselor farmaceutice şi cosmetice. Ponderea acestor produse în cadrul industriei chimice este de ≈ 90% spre deosebire de alte ţări unde este între 25% şi 35%. Pentru a perfecţiona competitivitatea industriei chimice elveţiene, inovarea a avut un loc important. Complexitatea proiectelor de cercetare necesită un capital peste media obişnuită faţă de alte sectoare industriale. Cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare se pot ridica pînă la 15% din vînzări. Astfel, în anul 1986, industria chimică a investit ≈ 4,3 mrd. franci elveţieni, cuprinzînd 54% din cheltuielile pentru cercetarea în domeniul privat din Elveţia. Evoluţia ştiinţei şi cerinţele de securitate mai stricte pe plan internaţional fac ca cercetarea, în aceste domenii, să devină din ce în ce mai problematică şi mai complexă precum şi din ce în ce mai costisitoare. Astfel, în cazul medicamentelor, trec 10-12 ani pînă este introdus un medicament pe piaţă. Costurile medii pentru un medicament individual sînt cuprinse între 200 – 250 mrd. franci elveţieni.

Industria chimică din Elveţia este deosebit de dependentă de export. Participarea exportului acestei industrii este de ≈ 80%. În 1990, 64,7% din exporturi au fost îndreptate în celelalte ţări ale Europei (54,2% în ţările Pieţei comune, 4,3% în ţările EFTA (Zona liberului schimb) şi 6,1% în ţările Europei de est). Din rest, 16,2% se exportă în Asia, 9% în America de Nord şi 5,5% în America Latină. Aproximativ jumătate din exportul total de produse chimice sînt produse intermediare pe care firmele de bază din Elveţia le exportă filialelor acestora din străinătate care le prelucrează în produse finite. Această procedură în două etape face posibil pentru companii să beneficieze de economii în domeniul prelucrării, de transport redus şi legat de acesta - costuri reduse ale produselor expediate şi totodată să beneficieze la maximum de reglementări şi condiţii locale.

În comparaţie cu alte ramuri ale industriei din Elveţia, implicarea industriei chimice pe plan internaţional este deosebit de puternică. Din cauza costurilor fixe semnificative pentru cercetare şi dezvoltare, companiile fac toate eforturile să-şi vîndă produsele lor pe plan mondial. Implicaţia internaţională este atribuită nu numai importului şi exportului de produse intermediare şi produse finite în peste 130 ţări, ci şi investiţiilor directe şi a vînzărilor de licenţă în toată lumea. Filialele companiilor chimice şi farmaceutice au ≈ 142 000 persoane

angajate în 60 ţări. În anul 1986, aproximativ jumătate din cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare au revenit acestor filiale. Valoarea vînzărilor a trei mari companii din Basel în anul 1990 a însumat 41,8 mrd. $, mai mult decît dublul cifrei exportului.

Spania

Producţia în industria chimică a Spaniei a crescut cu 5% în 1989, ultimul an pentru care au fost disponibile informaţii complete. Preţurile de asemenea au crescut cu 5%. În 1989, producţia a crescut cu 10,3% faţă de 1988, această creştere reprezentînd o valoare de 3,852 mil. pesetas.

Comerţul exterior în industria chimică a înregistrat un declin din 1986, anul în care Spania a aderat la Piaţa comună. Balanţa comercială import/export, care a reprezentat 93,7% în 1985, a scăzut în 1986 la 65,7%, în 1987 la 66%, în 1988 la 64,5% şi în 1989 la 59,8%.

Industria încearcă să atenueze dezechilibrul dintre producţie şi consum. Au fost planificate unele extinderi în unele domenii pentru a acoperi pierderile, dar nu s-au finalizat, deoarece profitabilitatea era îndoielnică.

Datele preliminare arătau o creştere de 3% în anul 1990 a producţiei industriei chimice, deci mai mică decît în 1989. Totuşi, această creştere a reprezentat aproape dublul mediei apreciată pentru Europa de vest în acelaşi an (1,6%).

Criza economică şi războiul din Golf au agravat problemele industriei chimice spaniole. În 1990 importurile au crescut cu 3,8%, exporturile au crescut numai cu 3,6%, deficitul comercial a fost mai mare decît în 1989 şi anume de 59,7%. În 1990 industria a investit 106 mrd. pesetas, aproximativ aceeaşi cifră ca în 1989. Această sumă a fost insuficientă pentru a reduce dezechilibrul producţiei/consum.

Cu toată această situaţie, Spania continuă să deţină locul cinci în ceea ce priveşte industria chimică, printre ţările Europei de vest. Spania însă rămîne în urma naţiunilor mai dezvoltate din Europa de vest, în special, datorită următoarelor motive: datorii publice (în 1990 reprezentau 3,5% din produsul naţional brut), rate mari ale dobînzilor (în medie, cu trei puncte peste nivelul Pieţei comune), productivitate mai mică pe angajat (şomajul a stagnat la 16,3%), costul energiei este mai mare decît în orice ţară din Europa de vest.

Hydrocarbon Processing, mai 1991, p.67.

L.P.

Activitatea firmei Ciba Geigy în domeniul cercetării în sectorul produselor farmaceutice

Din totalul cifrei de afaceri a firmei, 1/6 revine cercetării şi dezvoltării în sectorul produselor farmaceutice. Din totalul de 24 000 angajaţi în acest sector, 4 000 lucrează în domeniul cercetării şi dezvoltării. Firma are filiale în Elveţia, S.U.A., Marea Britanie, Franţa, Italia şi Japonia. Această firmă se numără printre primele zece firme pe plan mondial din punct de vedere al cercetării şi dezvoltării.

În octombrie 1990, firma Ciba Geigy Ltd, Japonia, a pus bazele unui institut internaţional de cercetare cu sediul la Takarazuka. Costurile s-au ridicat la 35 mil. franci elveţieni. Cheltuielile se vor ridica la 20-25 mil.franci/an şi vor fi suportate în întregime de firmă. Ciba Geigy va avea contracte directe cu firmele japoneze axate pe activitatea de cercetare şi va putea să se impună pe piaţa japoneză.

Cercetările specialiştilor de la firma Ciba Geigy sînt axate în special pe domenii terapeutice, vaccinuri şi produse de diagnosticare.

Printre preocupările mai noi pot fi menţionate: punerea la punct a unor anticorpi IgE împotriva astmului bronşic, noi produse pentru tratarea trombozelor, diabetului, cancerului şi osteoporozei.

Firma îşi extinde domeniul de activitate. Astfel, filiala sa Ciba Corning Diagnostic Corp, fondată recent, este specializată în domeniul instrumentelor medicale şi al analizelor pentru diagnosticare.

Împreună cu firma Chiron Corp., S.U.A., a format o societate mixtă Biocine Co. care se ocupă cu producerea vaccinurilor pentru combaterea infecţiilor virale ca SIDA, herpes, gripa şi hepatita. Pentru prevenirea degradării oaselor sînt în curs de dezvoltare o serie de produse farmaceutice, cu bune rezultate.

Pe plan mondial, Ciba Geigy ocupă locul cinci, avînd o cifră de afaceri de 6,3 mrd.franci elveţieni/an. Produsul antireumatic "Voltaren" aduce veniturile cele mai mari (cifra de afaceri în 1989 a fost de 1,57 mrd.franci elveţieni). Locul al doilea îl ocupă produsul betablocant "Lepresor" (550 mil.franci), produse destinate tratării anghinei pectorale.

În cursul anului 1991, firma Ciba Geigy va introduce două sau trei preparate noi pe piaţă.

În 1990 investiţiile firmei pentru cercetare şi dezvoltare s-au ridicat la 820 mil. franci faţă de 1989 cînd au fost de 750 mil.franci.

Chemische Industrie, ian.1991, p.65.

L.P.

Situaţia actuală a industriei petrolului pe plan mondial

Conflictele din ţările Orientului Mijlociu există de mult timp, fiind invocate diverse motive: religioase, sociale, politice, economice sau în ceea ce priveşte graniţele. Unele dispute sînt justificate ca tentative nobile, referindu-se la unele situaţii din trecut. Altele însă, sînt caracterizate ca fiind de drept civil.

În prezent, disputa este de mare importanţă deoarece aceasta este implicată în schimbări în controlul ţiţeiului pe plan internaţional. Toată lumea îşi dă bine seama de puterea celui care poate avea deschisă calea pentru aprovizionarea cu ţiţei a pieţei internaţionale. Importanţa acestor controverse în domeniul ţiţeiului, este adesea măsurată prin impactul posibil al ritmului de creştere al producţiei. În tabelul 1 se poate vedea că Kuwait ocupa locul 10 printre principalii producători pe plan mondial, în anul 1989.

Tabelul 1

RITMUL DE CREŞTERE AL PRODUCŢIEI DE ŢIŢEI ÎN PRINCIPALELE ŢĂRI PRODUCĂTOARE PE PLAN MONDIAL (mil.barile/zi)

Ţara	1985	1986	1987	1988	1989
Uniunea Sovietică	12,3	12,3	12,5	12,5	12,1
S.U.A.	8,9	8,7	8,3	8,1	7,6
Arabia Saudită	3,9	4,7	4,0	4,9	4,9
Iran	2,2	1,9	2,5	1,7	2,9
Irak	1,2	1,7	2,1	2,7	2,8
China	2,3	2,6	2,7	2,7	2,7
Mexic	2,8	2,4	2,6	2,6	2,6
Venezuela	1,7	1,7	1,7	1,9	1,9
Marea Britanie	2,4	2,5	2,4	2,1	1,7
Kuwait	0,9	1,3	1,2	1,3	1,6
Toate celelalte*	16,0	17,1	16,8	16,8	17,8
Total mondial	54,6	56,9	56,8	57,3	58,6

* Pe ţări, cantităţi mai mici decît a celor menţionate în tabel

Situaţia rezervelor sigure de ţiţei pe plan mondial este prezentată în tabelul 2. Se observă că se poate conta doar pe cele patru ţări menţionate în tabel. Celelalte zăcăminte sînt epuizate sau în curs de epuizare.

Tabelul 2

REZERVELE DE ŢIŢEI SIGURE PE PLAN MONDIAL (mrd.barili la sfîrşitul anului)

Ţara	1985	1986	1987	1988	1989
Arabia Saudită	166	167	170	255	260
Irak	38	100	100	99	100
Kuwait	92	94	96	96	96
Iran	37	37	50	63	62
Alte ţări	359	405	409	416	415
Total mondial	692	803	825	929	933

În anii recenţi, toate cele patru ţări menţionate în tabelul 2 şi-au mărit rezervele.

Ţiţeiul este foarte important pe plan mondial. De aceea orice mişcare spre acumularea controlului internaţional a unei ţări este neacceptabilă pentru celelalte ţări.

Hydrocarbon Processing, sept.1990, p.9.

L.P.

Situaţia gazelor naturale şi perspectivele acestora

Producţia şi consumul de gaze naturale au crescut în anul 1989 cu peste $2000.10^9 m^3$, după aprecierile companiei CEDIGAZ, Franţa.

Ultimii doi ani au fost favorabili gazelor în ciuda concurenţei cu alte surse energetice. Ritmul de creştere a producţiei de gaze naturale pe plan mondial s-a mărit de la 2,4% în 1988 la 3,6% în 1990. Cea mai mare creştere s-a înregistrat în URSS, Asia şi Orientul Mijlociu.

CEDIGAZ, de asemenea, a constatat că, comerţul internaţional pe baza conductelor şi a rezervoarelor de metan, a înregistrat o creştere puternică de +10% faţă de 1988, ajungînd la $292.10^9 m^3$. Avansul se datoreşte, în special, exporturilor prin conducte de gaze care au crescut cu $22.10^9 m^3$ şi mai ales datorită creşterii exporturilor din Uniunea Sovietică (+15%). Comerţul cu gaze naturale lichefiate (LNG) a crescut în aceeaşi perioadă cu 6,6% la $64,5.10^9 m^3$. Comerţul internaţional însumează, în prezent, 14,4% din producţia comercializabilă, fiind inclus şi LNG cu 3,2%. Creşterea consumului de 3,2% în 1989 a afectat toate zonele geografice. Europa de vest a mărit consumul cu 5,2% pentru a satisface cererea sectoarelor de locuinţe şi pentru generarea electricităţii. Creşteri importante s-au înregistrate şi în Orientul Mijlociu şi Asia.

Sectorul industrial, consumatorul principal de gaze, a absorbit 30% din cererea totală pe plan mondial.

Creşterea preţului ţiţeiului şi a produselor petroliere în 1989 pe piaţa internaţională a dus la creşterea preţului gazelor naturale în Europa şi Asia în a doua jumătate a anului 1989. În America de Nord, totuşi preţul de export al gazului din Canada a scăzut din nou. Însă, pentru cele mai semnificative contracte de import, preţurile la sfîrşitul anului 1989 au fost cuprinse între 2,0 şi 3,4 $/mil.Btu (c.i.f.) faţă de 2,0 şi 3,0 $/mil.Btu la sfîrşitul anului 1988. Pentru următorii doi ani, persistenţa preţurilor moderate ale energiei şi extinderea activităţii economice vor favoriza dezvoltarea industriei de gaze. La nivelul mondial creşterea producţiei de gaze va fi cuprinsă între 2,4 şi 3,6% în 1990 ($2079 la 2 103.10^9 m^3$) şi 2,6 la 3,6% în 1991 ($2 133 la 2 178.10^9 m^3$).

Hydrocarbon Processing, sept.1991, p.17.

L.P.

Îmbunătăţirea calităţii benzinei pînă în anul 2000

O mare parte din benzina vîndută în S.U.A. va fi revizuită pînă în anul 2000, necesitînd peste 22 mrd.$ investiţii din partea producătorilor, datorită noilor reglementări. Acestea duc la reformularea benzinei în nouă zone metropolitane, guvernul S.U.A. avînd ca scop creşterea concentraţiei ozonului în aceste zone.

În Europa reformularea se va produce mult mai încet, reflectînd conţinutul mai scăzut de olefine poluante în benzina produsă în această zonă, probleme mai puţin severe, în ceea ce priveşte fumul.

Reformularea va schimba compoziţia în rezervoarele de benzină în S.U.A. Investiţiile necesare, menţionate mai sus, vor fi folosite pentru reducerea nivelului compuşilor (olefine, sulf, produse aromatice), micşorarea cantităţii de toxine (benzen, butadienă şi aromatice) şi pentru utilizarea mai multor produse oxigenate pentru a asigura o combustie mai lentă şi o mai slabă emisie de monoxid de carbon.

Se estimează că reformularea benzinei îi va costa pe consumatori cu 7 pînă la 12 cenţi/gal în S.U.A., funcţie de gradul tratării. Aceasta se va petrece în timp ce industria va trebui să facă şi alte investiţii pentru a face faţă creşterii de produse albe şi a deteriorării în ceea ce priveşte calitatea ţiţeiului.

Deşi reformularea nu este prevăzută în Europa înainte de anul 2000, producătorii rafinăriilor vor investi 4 mrd.$ pentru a face faţă cererii pentru produsele albe şi pentru eliminarea plumbului din benzină. Reducerea sulfului din combustibilul Diesel la 0,05%, va necesita lte 2 mrd.$ investiţii, care îi vor costa pe consumatorii europeni 3 cenţi/galon în plus.

Investiţiile vor fi diferite de la o companie la alta în funcţie de tehnologia aleasă pentru reformularea benzinei şi în funcţie de mărimea şi configuraţia procesului de prelucrare în fiecare rafinărie.

Se prevede ca hidrocracarea şi nu cracarea catalitică să învingă în acest domeniu.

Hydrocarbon Processing, sept.1990, p.19.

L.P.

Micşorarea gradului de utilizare al capacităţilor de etilenă în Statele Unite

Gradul de utilizare al capacităţilor în industria etilenei din S.U.A. se prevede să descrească de la aproximativ 96% în 1988 la 83% în 1992. Din anul 1982 pînă în 1988 industria etilenei a lucrat la un grad de utilizare al capacităţilor mai mare de 95%.

Hydrocarbon Processing, sept.1990, p.21.

L.P.

Situaţia în industria îngrăşămintelor cu fosfor în Japonia

Ministerul de Comerţ Internaţional şi Industrie din Japonia a făcut schimbări în sistemele legale care vor autoriza pe producătorii de acid fosforic din ţară să raţionalizeze operaţiunile lor.

În prezent, capacitatea de producţie totală în Japonia este de 560 000 t/an P_2O_5, totuşi actuala producţie este de numai 370 000 t/an P_2O_5. Industria este sub ameninţarea de a importa, pentru un timp, îngrăşăminte în special DAP şi MAP. Acestea sînt întrebuinţate în fabricarea amestecului în vrac care este mult utilizat, şi care va înlocui îngrăşămintele complexe NPK convenţionale din Japonia. În urma introducerii noii legi, cîteva instalaţii mici de acid fosforic de cale umedă se aşteaptă să fie închise.

Pe piaţa industrială de fosfaţi, firma Tosoh Corporation a hotărît să cumpere o participaţie de 35% de la producătorul Rin Kagaku Kogyo. Aceasta intenţionează să dezvolte noi derivaţi care conţin fosfor, pe care îi va include ca intermediari în producerea produselor farmaceutice şi pesticide.

Phosphorus and Potassium, nr.170, 1990, p.9.

L.P.

Situaţia rocilor fosfatice şi a acidului fosforic pe plan mondial

În contrast cu 1988 cînd producţia şi consumul de roci fosfatice pe plan mondial au crescut, cifrele din 1989 arată o scădere a producţiei şi consumului. În general, consumul a scăzut cu ≈ 4% în timp ce producţia a scăzut de la 163,4 mil.t în 1988 la 162,2 mil. t în 1989, reprezentînd o schimbare procentuală mică. Micşorarea producţiei s-a datorat în special scăderii cu 7 mil. t în Maroc. Totuşi, toţi ceilalţi producători principali şi-au mărit producţia (în afară de Togo), înregistrînd creşteri cuprinse între 443 000 t (Izrael) şi 4,21 mil. t (SUA).

Tabelul 1

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI DE ROCI FOSFATICE
(mii tone)

Zona geografică	1987	1988	1989
Europa de vest	793	784	735
Europa de est	34400	36000	36600
Africa	36721	42121	35969
America de Nord	40954	44952	49171
America Centrală	675	702	691
America de Sud	4980	4876	3930
Orientul Mijlociu	13684	12760	13989
Ţările cu economie planificată din Asia	15581	18842	19155
Asia de sud şi de est	1590	839	821
Oceania	1385	1569	1192
Total mondial	150767	163447	162256

Scăderea consumului pe plan mondial în 1989 s-a datorat, în cea mai mare parte, micşorării acestuia în Africa şi Europa de vest. Astfel, în Africa a scăzut, de la 20 mil. t la 14 mil. t. Aceasta reflectă scăderea cu peste 5 mil. t a consumului din Maroc, ca rezultat al disputei în domeniul acidului fosforic, cu India.

Tabelul 2

EVOLUŢIA CONSUMULUI* DE ROCI FOSFATICE
(mii tone)

Zona geografică	1987	1988	1989
Europa de vest	19021	18639	17010
Europa de est	41810	42882	43429
Africa	15993	20237	14428
America de Nord	37123	41117	40233
America Centrală	2141	2319	2440
America de Sud	5081	4939	4583
Orientul mijlociu	3413	3859	3909
Ţările cu economie planificată din Asia	15972	19474	19479
Asia de sud şi de est	9580	9627	9525
Oceania	2473	2747	2491
Total mondial	152616	165846	159062

* Vînzări interne + import

Tendinţa de creştere a importurilor de roci fosfatice, care a fost evidentă în ultimii ani în comerţul internaţional, nu a continuat şi în 1989. Astfel importurile de roci fosfatice au scăzut în 1989 cu peste 1 mil. t la un nivel de 3,3 mil. t. În aceeaşi perioadă exporturile au scăzut uşor la 3,9 mil. t. Cele mai mari scăderi ale importurilor s-au înregistrat în Europa de vest şi Europa de est. Exporturile din Maroc au scăzut cu aproximativ 2 mil. t în timp ce exportul din SUA a crescut cu 742000 t. Atît producţia cît şi consumul de acid fosforic de cale umedă au scăzut în 1989, în comparaţie cu anii anteriori. În general, producţia a scăzut cu 5% în comparaţie cu o creştere de 8% în 1988, iar consumul a scăzut cu 5% în comparaţie cu o creştere de 7,6% în 1988.

Tabelul 3

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI DE ACID FOSFORIC
(mii t P_2O_5)

Zona geografică	1987	1988	1989
Europa de vest	3 211	3 322	3 186
Europa de est	6 182	6 306	6 212
Africa	3 614	4 661	3 309
America de Nord	9 540	10 507	10 594
America Centrală	499	474	470
America de sud	686	763	727
Orientul mijlociu	831	813	903
Ţările cu economie planificată din Asia	49	50	50
Asia de sud şi de est	1 728	1 637	1 701
Oceania	110	107	70
Total mondial	26 450	28 642	27 225

Producţia de acid fosforic de cale umedă în S.U.A., principalul producător pe plan mondial, creşte foarte lent în timp ce în Europa de est a scăzut cu 100 000 t P_2O_5. Producţia în Africa a scăzut cu 1,35 mil.tone faţă de 1988, în principal datorită micşorării producţiei în Maroc.

Tabelul 4

EVOLUŢIA CONSUMULUI DE ACID FOSFORIC
(mii t P_2O_5)

Zona geografică	1987	1988	1989
Europa de vest	3 713	3 924	3 561
Europa de est	6 319	6 436	6 286
Africa	1 514	1 960	1 990
America de nord	8 340	9 682	9 626
America Centrală	514	476	470
America de Sud	1 133	1 063	807
Orientul Mijlociu	764	754	809
Ţările cu economie planificată din Asia	49	50	58
Asia de sud şi de est	3 024	3 264	2 672
Oceania	149	162	97
Total mondial	25 518	27 772	26 378

Phosphorus and Potassium, nr.170, 1990, p.33

L.P.

O nouă instalaţie de cord de anvelope în Indonezia

Firma Zimmer AG din Frankfurt a primit o comandă de la firma P.T. Filamendo producătoare de fibre sintetice din Indonezia pentru proiectarea şi construirea unei instalaţii pentru cord de anvelope Polyamid-6. Investiţiile vor fi în valoare de 120 mil.DM şi instalaţia va fi amplasată la Tangerang, în apropiere de Jakarta. Firma Zimmer va livra tehnologia, lucrările de inginerie şi echipamentul. Instalaţia este planificată să intre în funcţiune la mijlocul anului 1991.

Proiectul cuprinde o instalaţie de polimerizare Polyamid 6, o instalaţie de filare/laminare, o instalaţie secundară de caprolactamă precum şi utilajele auxiliare. Din caprolactama, folosită ca materie primă, se vor obţine 60 t/zi cipsuri, care vor fi mai departe prelucrate în firele utilizate pentru cord.

În ultimii 12 ani, firma Devy Corporation, Londra, care aparţine de grupul Zimmer AG, are în coordonare 12 instalaţii în Indonezia.

Chemische Technik, nr.10, 1990, p.446.

L.P.

Analiza perspectivelor exportului de ţiţei din Uniunea Sovietică

Uniunea Sovietică exportă aproximativ 3,7 mrd.barili/zi ţiţei, din care 1,6 mrd. în ţările din vest (70% ţiţei şi restul produse petroliere).Alte 2 mrd.barili/zi sînt exportate în ţările din Europa de est precum şi în alte ţări. Exportul Uniunii Sovietice în ţările din Europa de est însumează 75% din totalul ţiţeiului consumat de aceste ţări. Numai producţia României, de 180 000 barili/zi, are o oarecare importanţă în această zonă. După unele aprecieri, exportul de ţiţei din URSS către celelalte ţări din Europa de est va scădea puternic, iar cel spre vest se va menţine sau va creşte. Însă, după prevederile Centrului Est-Vest (E-WC, Honolulu), exporturile în ţările est- europene nu vor scădea puternic existînd o continuare a unei infrastructuri pentru astfel de exporturi. Desigur, dacă URSS va putea să primească valută forte din ţările Europei de est, vor fi puţine motive pentru a nu continua exportul de ţiţei, în această zonă.

Scăderea producţiei în URSS, dar şi scăderea cererii interne, se pare că vor permite continuarea exportului unei aceleaşi cantităţi de ţiţei în vest. În acelaşi timp, o cerere mai mică în ţară poate duce în următorii cîţiva ani la exporturi mărite de produse derivate din ţiţei.

Cîştigurile totale ale URSS provenite din exporturi de ţiţei şi produse derivate vor creşte în următorii cîţiva ani deoarece o mare parte din exporturi vor fi realizate pe bază de valută forte, iar volumul exporturilor poate să rămînă staţionar. În apropierea anului 2000, exporturile URSS ar putea să scadă în funcţie de reformele preţurilor interne.

Sectorul energetic din URSS are nevoie de importante investiţii. Estimările sînt cuprinse între 10 şi 100 mrd.$ pînă în anul 2000. Aceste investiţii, însă, trebuie să concureze cu investiţiile necesare în fiecare sector al economiei, fiind inclusă infrastructura care este în prezent cu o structură slabă.

Hydrocarbon Processing, sept.1990, p.21.

L.P.

Situaţia actuală şi perspectivele de îngrăşăminte chimice în U.R.S.S.

Producţia în industria chimică (inclusiv îngrăşămintele) din Uniunea Sovietică a scăzut cu 1% în primele şase luni ale anului 1990 în comparaţie cu aceeaşi perioadă din 1989. Fabricile au raportat că au realizat 97,8% din contractele încheiate, iar livrările au fost

micşorate, fiind evoluate la 1,19 mrd.ruble. Producţia totală de îngrăşăminte chimice, de 16,7 mil.t s.a., a fost cu 10% mai mică decît în primele şase luni ale anului 1989, în timp ce producţia de acid sulfuric de 13,8 mil.t a fost cu 3% mai mică decît în perioada corespunzătoare a anului 1989. Din grupul Agrochim, din cele 26 instalaţii de amoniac, 22 produc mai puţin în acest an, în timp ce jumătate din instalaţiile de acid sulfuric ale aceleaşi organizaţii raportează o micşorare similară.

Micşorarea cantităţilor de materii prime constituie motivul principal al acestui declin şi s-a menţinut pentru că sistemele de distribuţie pe căi ferate şi rutiere au fost necorespunzătoare cererii. Astfel, furnizarea îngrăşămintelor în agricultură a scăzut în prima jumătate a anului 1990, totalizînd 12,1 mil.t, fiind cu 1,8 mil.t sau 13%, mai scăzută decît în perioada corespunzătoare a anului 1989.

Avînd rezerve importante de gaze naturale, Uniunea Sovietică a devenit principalul producător de îngrăşăminte cu azot pe plan mondial. În ultimii ani, industria azotului a avut un surplus exportabil de aproximativ 4 mil.t N, peste consumul intern care a totalizat 11,6 mil.t N în 1988/89. Producţia de îngrăşăminte cu azot din Uniunea Sovietică în anul 1990 reprezintă 18% din totalul mondial de 84,9 mil.t N. Deşi aproximativ 73% din producţia de îngrăşăminte cu azot a URSS aprovizionează agricultura, această cantitate nu acoperă necesarul. Perspectivele recente realizate de institutele agricole estimează că cererea internă de îngrăşăminte cu azot va creşte la 20 mil.t N pînă în 1995. Există unele îndoieli în ceea ce priveşte această perspectivă. Agricultura s-a dezvoltat sub aşteptări şi creşterea producţiei de cereale a fost deosebit de lentă. Producţia de grîne planificată a fost aproape neatinsă. În 1989, aprecierile oficiale au fost atingerea unui record de 241 mil.t grîne. Deşi departamanetul agriculturii a estimat că recolta a fost cu 15 mil.t mai mare faţă de anul anterior, aceasta a scăzut faţă de plan, înregistrînd 210 mil.t. Perspectivele producţiei de peste 280 mil.t grîne pînă în 1995 pot fi privite ca nesigure. Totuşi se preconizează creşterea consumului de îngrăşăminte cu azot, avînd în vedere ritmul scăzut de aplicare în comparaţie cu Europa de vest.

În domeniul îngrăşămintelor cu fosfor se observă că rapida expansiune a capacităţii de producţie din ultimii 15 ani se pare că se va opri în urma presiunilor referitoare la protecţia mediului înconjurător, care conduc la construirea unor noi instalaţii. În primul rînd atenţia mare a fost dată îmbunătăţirii eficienţei instalaţiilor existente. S-a observat că eficienţa aplicării îngrăşămintelor a scăzut în Uniunea Sovietică şi de aceea trebuie, mai întîi, identificat motivul pentru care trebuie dezvoltat acest sector, înainte de extinderea capacităţilor.

Uniunea Sovietică este, de asemenea, cel mai mare producător de îngrăşăminte cu potasiu pe plan mondial, avînd o poducţie de aproximativ 11 mil.t K_2O în 1989, peste un sfert din totalul mondial care a fost de 31,9 mil.t K_2O. Uniunea Sovietică are un substanţial surplus pentru export, consumul intern de săruri de potasiu fiind stabilit la proximativ 7 mil.t K_2O începînd din anul 1987/88. Eliminarea, în anul 1989, a unor subvenţii pentru cur părări de săruri de potasiu împreună cu extinderea deciziei de descentralizare, pot duce la scăderea cererii interne pentru sărurile de potasiu.

Fertilizer International, nr.291, 1990, p.21

L.P.

Insecticide pe baza biotehnologiei

Crearea insecticidelor pe bază microbiologică şi biochimică, constituie în prezent direcţia cercetării pentru un număr important de societăţi, utilizînd biotehnologia. Cea mai mare parte din produsele noi sînt produse pe baza geneticii moleculare şi necesită toate o serie de teste înainte de utilizarea publică. Aceste teste pot dura 3-5 ani, dar institutele care obţin rezultate bune sînt pe deplin recompensate, deoarece pot avea beneficii pînă la 1-2 mrd.$ în S.U.A. şi 6-8 mrd.$ în alte ţări pe plan mondial şi acest lucru de acum pînă în anul 2005. Pentru a-şi asigura de acum un loc, institutele de toate mărimile trebuie să se specializeze şi să aibă bune rezultate într-o tehnologie la cheie, unde acestea îşi semnează competenţa prin brevete şi exclusivitate strictă. Reuşita va depinde de îmbinarea armonioasă a tuturor nivelelor (cercetare, producţie, distribuţie). Insecticidele, în curs de dezvoltare, fac apel la manipularea genetică şi la recombinări ADN care dezvoltă microorganisme specifice. Unele intensifică rezistenţa plantei, altele atacă insectele. Mai multe progrese se înregistrează în biologia celulară, mai mulţi cercetători descoperă metode adaptate la fiziologia plantelor şi, de asemenea, a insectelor.

Informations Chimie, nr.320, 1990, p.117.

P

Prima instalaţie de fabricare a acidului sulfuric, care se bazează pe pirite de calitate inferioară, a fost dată în funcţiune de societatea Pyrites, Phosphates and Chemicals Ltd la Amjhore, India. Acidul sulfuric va fi utilizat pentru producerea superfosfatului simplu cu o capacitate de 800 t/zi.

Sulphur, nr. 209, iul-aug. 1990, p. 12.

L.B.

Societatea Phillips 66 Company a construit recent o instalaţie la Bartlesville, S.U.A. pentru fabricarea discontinuă a produselor cu sulf care includ mercaptanii, esterii şi alcoolii cu sulf. Instalţia va putea să mai fabrice produse aromatice, hidrogenate şi diferite produse cu sulf.

Sulphur, nr. 209, iul-aug. 1990, p 13

L. B.

În R.P. Chineză se proiectează construirea celui mai mare complex de P_2O_5 din Asia. Acesta va fi amplasat în regiunea lacului Diarh şi pînă în anul 2000 va fi capabil să producă pînă la 14,5 mil t/an rocă fosfatică, 500 000 t/an fosfor galben şi 1,1 mil t/an îngrăşăminte cu P_2O_5. Rezervele de rocă fosfatică din această regiune au fost estimate la 4,2 mil t cu un conţinut de 30-34% P_2O_5.

Fertilizer International, nr.288, aug. 1990, p 20.

L. B.

Societatea DSM Kunstharze din Germania (Meppen) îşi va mări capacitatea de producere a răşinilor cu 1 2000 t/an prin instalarea unei linii computerizate. Ea va produce răşini tehnice de tip poliuretanic sau poliesteric saturat.

Informations Chimie, nr.318, iun. 1990, p 70.

L. B.

Filiala spaniolă a Societăţii Rhône Poulenc, Rio Rodano, va construi la Anelva o instalaţie pentru fabricarea silicaţilor lichizi cu o capacitate de 80 000 t/an. Aceasta va permite să se fabrice 50 000 t/an zeoliţi A_4 precum şi alţi derivaţi cu silicaţi utilizaţi, de asemenea, pentru obţinerea detergenţilor. Instalaţia care se va baza pe o tehnologie pusă la punct de Societatea Rhone Poulenc, va intra în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 318,iun. 1990, p 70.

L. B.

Societatea Uhe Industries are intenţia să construiască o instalaţie pentru producerea azotului de siliciu în formă de pulbere cu o capacitate de 200 - 300 t/an.Întreprinderea japoneză dispune deja de o instalaţie cu o capacitate de 100 t/an bazată pe un proces propriu de descompunere a imidei.

Informations Chimie, nr. 318, iun. 1990, p. 73

L.B.

Un consorţiu compus din 2 întreprinderi japoneze Sumitome şi Kawatetan şi societatea braziliană Multizuartz Mineracao au semnat un acord cu societatea Baiana Pesquisa Mineral pentru construirea unei instalaţii de concentrare a ilumenitei şi a zirconitei. Acordul se referă la exploatarea rezervelor de ilmenită estimate la 3 mil. t dar şi la investirea a 400 mil. dolari pentru producerea a 200 000 t/an concentrat de ilmenită şi 100 000 t/an TiO_2.

Informations Chimie, nr. 318, iun. 1990, p. 74

L.B.

Societatea ICI va da în funcţiune o instalaţie de producere a potasei la Runcorn, Anglia. Această instalaţie va produce 75 000 t/an KOH şi 24 000 t/an clor utilizînd 30 electrolizoare FM21SP puse la punct de ICI. Aceste electrolizoare utilizează membrane Nafion ale societăţii Du Pont.

Informations Chimie, nr.316, apr.1990, p.88

L.B.

La Cilegon, Java, societatea BP Chemicals va construi o nouă instalaţie pentru producerea polietilenei. Instalaţia se va baza pe procedeul în fază gazoasă al societăţii BP Chemicals şi va produce în total 200 000 t/an polietilenă de înaltă şi de joasă densitate.

Informations Chimie, nr.316, apr.1990, p.88

L.B.

Prima uzină europeană de tratare şi recuperare a polietilentereftalatului, la scară industrială, va fi construită de societatea Wellman International. Ea va fi amplasată la Sptijk, Olanda, va trata 10 000 t/an deşeuri, iar investiţia va ajunge la 2,5 mil.lire.

Informations Chimie, nr.316, apr.1990, p.97

L.B.

În Belgia, la Rieme, se va construi o instalaţie pentru regenerarea acidului sulfuric cu o capacitate de 170 000 t/an. Instalaţia, care va fi cea mai mare din Europa, va recicla acidul sulfuric pentru industria chimică, pentru a fi utilizat drept catalizator în procesele de alchilare pentru a obţine benzină fără plumb. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1991 şi va costa 17 mil.dolari.

Sulphur nr.208, mai-iun.1990, p.13

L.B.

Două societăţi japoneze, Chiyoda Corporation şi Mitsubishi Corporation, au încheiat o convenţie cu Irakul pentru furnizarea unui echipament de tratare a titanului care va cuprinde şi o instalaţie de recuperare a sulfului cu o capacitate de 300 t/zi sulf. Aceasta va utiliza procedeul Amoco de recuperare.

Sulphur nr.208, mai-iun.1990, p.13

L.B.

În Canada, la Belle Plaine, va începe să se construiască o nouă instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor cu azot, care va avea o capacitate de 1 500 t/zi amoniac şi 2 000 t/zi uree granulată. Instalaţia va fi terminată în anul 1992.

Nitrogen nr.184, mar-apr.1990, p.10

L.B.

Societatea National Petroleum Company (ENAP) va începe să construiască la Punta Arenas o nouă instalaţie pentru a produce amoniac/uree. Instalaţia este prevăzută să aibă o capacitate de 250 000 t/an uree care va fi utilizată pe piaţa internă. Investiţiile pentru acest proiect sînt prevăzute să ajungă la 150 mil.dolari.

Nitrogen nr.184, mai-apr.1990, p.10

L.B.

În India, la Palwal, societatea Krishak Bharati Cooperative Ltd (KRIBHCO) a prevăzut să construiască un complex de producţie pentru amoniac şi uree. Capacitatea complexului va fi de aproximativ 1,8 mil.m^3 gaz pe zi.

Nitrogen nr.184, mar-apr.1990, p.11

L.B.

Societăţile ATOCHEM şi L'air Liquide au decis să mărească capacitatea uzinei de la Jarrie, de producere a apei oxigenate, de la 90 000 la 115 000 t/an. Această extindere, care se face datorită creşterii cererii de apă oxigenată pe piaţa mondială, va avea loc în 2 etape: în prima etapă capacitatea va ajunge la 10 000 t/an, iar în a doua etapă, în cursul anului 1992, se va ajunge la 115 000 t/an.

Informations Chimie nr.318, iun.1990, p.73

L.B.

Societatea Degussa va investi 40 mil. dolari pentru construirea unei uzine de producere a silicei pirogenate hidrofobe, la Waterford. Această instalaţie, care va intra în funcţiune în anul 1992, va produce 6 000 t/an, Aerosil R 974. Ea va fi construită alături de instalaţia de producere a siliconilor a Societăţii General Electric.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.73

L.B

Societatea Linde a încheiat un contract cu societatea Repsol Petroleo pentru a reamenaja instalaţia de producere a etilenei construită la Tarragone, Spania, în 1972, cu o capacitate de 325 000 t/an. Pentru a răspunde unei cereri mari de etilenă, societatea a decis să mărească capacitatea acestei instalaţii cu 40% ajungînd la 455 000 t/an. Această extindere va intra în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr.319, iun-iul.1990, p.85

L.B.

O nouă instalaţie de producere a PP va fi construită de societatea Tecnimont la Warry, Nigeria. Instalaţia va avea o capacitate de 35 000 t/an şi va utiliza un catalizator Himont cu randament mare.

Informations Chemie nr.319, iun-iul.1990, p.85

L.B.

Societatea Mitsubishi Rayon a decis să producă, în SUA, glicidilmetacrilat. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1992. Acest monomer permite să se producă răşini acrilice care au o rezistenţă bună chimică şi la intemperii. Răşinile acrilice se utilizează la fabricarea vopselelor, adezivilor, răşinilor fotosensibile şi a adezivilor pentru lentilele de contact.

Informations Chimie, nr.319, iun-iul.1990, p.86

L.B.

Societăţile Tessenderlo Chemie şi Rayon - Rapel au decis să realizeze împreună în Belgia o instalaţie pentru producerea zeoliţilor. Ea va avea o capacitate iniţială de 60 000 t/an şi va utiliza procedeul pus la punct de societatea W.R.Grace. Acest procedeu necesită o investiţie globală de aproximativ 1 mrd. franci belgieni.

Informations Chimie, nr.319, iun-iul.1990, p.86

L.B.

La Sokolov, în Cehoslovacia, societăţile japoneze Mitsubishi Petrochemical, JGC Corp şi Mitsubishi Corp. vor construi un complex pentru fabricarea acrilaţilor, care va costa 53,4 mil.yeni. Instalaţiile vor utiliza procedeul pus la punct de Mitsubishi Petrochemical, vor intra în funcţiune în anul 1994 şi vor produce 25 000 t/an acid acrilic şi 23 000 t/an esteri acrilici.

Informations Chimie nr.319, iun-iul.1990, p.87

L.B.

Societatea Great Salt Lake Minerals & Chemicals va investi 20 mil. dolari pentru creşterea producţiei de sulfat de potasiu la instalaţia de la Little Mountain, Utah. În anul 1994 se va ajunge la o producţie de 350 - 360000 tone pe an K_2SO_4.

Phosphorus and Potassium, nr.174, iul.-aug. 1991, p.9.

L.B.

Primul sistem de recuperare a căldurii (HRS) proiectat şi patentat de societatea Monsanto Enviro-Chem a fost instalat la Mulberry, Florida. Sistemul HRS a fost proiectat ca să îmbunătăţească eficienţa termică a instalaţiei de acid sulfuric cu o capacitate de 3,24 mil. t/an şi să recupereze excesul de căldură sub formă de abur. Componenţii principali ai sistemului HRS includ un turn de recuperare a căldurii, fierbător, pompă de circulare, vas de diluare, eliminator de ceaţă Brink, care sînt fabricate din aliaje de oţel inoxidabil pentru a rezista la temperaturi ridicate.

Phosphorus and Potassium, nr.174, iul.-aug. 1991, p.9.

L.B.

Societatea Simon Carves din Marea Britanie a obţinut un contract pentru a construi o nouă instalaţie de granulare pentru îngrăşămintele NPK şi CAN la complexul de la Geleen, Olanda. Instalaţia va avea capacitatea să producă 350000 t/an CAN şi NPK şi va fi integrată în instalaţia de producere a CAN existentă.

Fertilizer International, nr.300, aug. 1991, p.12.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea etilenglicolului cu o capacitate de 300000 t/an va fi construită la Alberta, Canada de către societatea Union Carbide. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1994 şi va costa aproximativ 303 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 323, dec. 1990, p.109.

L.B.

Societatea SACF a pus în funcţiune la Ginhuangdao, R.P.Chineză, un complex de îngrăşăminte care cuprinde o instalaţie pentru producerea DAP cu o capacitate de 480000 t/an şi o instalaţie pentru producerea de îngrăşăminte NPK cu o capacitate de 600000 t/an. Investiţia necesară a fost de 50 mil. dolari, iar proiectul a fost realizat de societatea spaniolă Dragados and Constricciones.

Informations Chimie, nr. 323, dec. 1990, p.110.

L.B.

Societatea DSM a negociat implantarea în Coreea de Sud a unei instalaţii de producere a caprolactamei. Investiţia reprezintă 200 mil. dolari. Societatea studiază de asemenea posibilitatea implantării unei instalaţii de producere a melaminei în Thailanda.

Informations Chimie, nr.323, dec.1990, p.110.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Structura, forma şi mărimea asociaţiilor de Poloxamer. Pentru determinarea structurii agregatului diferiţilor poloxameri în sisteme lichide transparente şi în geluri (faza "L" şi "G") s- au efectuat măsurători de tensiuni superficiale. S-a constatat că miceliile în soluţie apoasă conţin mai mult de 7×10^{-4}% din P 123 sau 2×10^{-3}% FC 127, ambii poloxameri avînd o parte polioxipropilenică ("POP") cu o masă moleculară relativă de 4000. Deci maximum de reducere a tensiunii superficiale se micşorează pe măsura creşterii părţii de polioxietilenă "POE", în timp ce concentraţia micelară critică (cmc) creşte. Pentru substanţele P65 şi PE 6800 care au o parte polioxipropilenică cu o masă moleculară mai scăzută de 1750 nu s-a putut determina nici o cmc. Studiul asupra difracţiei luminii a poloxamerilor sus menţionaţi confirmă proprietăţile tipice pentru fiecare din cele patru substanţe. Pentru P 123 şi FC 127, cu greutăţile relative ale agregatelor de 525 000 sau, respectiv, 400 000, s-a obţinut un număr de agregare de 95 sau 31. Investigaţiile, privind dinamica difracţiei luminii şi birefringenţa electrică, demonstrează că P 123 şi FC 127 formează probabil micelii sferice cu rază hidrodinamică de aproximativ 95 sau 110 Å, cînd concentraţia lor în soluţie apoasă este mai mare decît cmc. Se prezintă o teorie care descrie structura tridimensională a poloxamerilor care formează un miceliu.

NÜRNBERG, E. von şi FRIES, S.; Pharm.Ind., 52, nr.11, noiem.1990, p.1 407

M.M.

Cinetica reacţiei de cuplare a 1-naftolului cu acidul sulfanilic diazotat. Prin lucrările experimentale efectuate s-a constatat că reacţia de cuplare a 1-naftolului cu acidul sulfanilic diazotat decurge iniţial prin două reacţii primare paralele, rezultînd coloranţi monoacizi, cuplaţi în poziţii orto şi para, după care, prin reacţii secundare, se formează coloranţi diazoici corespunzători. În condiţii de agitare bună, colorantul monoazoic rezultat prin cuplare, în poziţia orto, poate constitui pînă la 7% din produsul finit. S-au determinat cele patru constante de viteză de ordinul 2, în condiţiile standard: 25°C, pH = 9,9 şi I (putere ionică) = 444,4 $mol.m^{-3}$. Se prezintă schema de desfăşurare a reacţiilor propusă de autori. Pentru analiza amestecurilor de reacţie s-a folosit spectrofotometria în UV-vizibil şi HPLC.

BOURNE, J.R., KUT, O.M., LENZNER, J. şi MAIRE, H., Ind.Eng.Chem.Res., 29, nr.9, sept.1990, p.1761.

I.A.

Sinteza Fischer-Tropsch în suspensie şi studii cinetice cu catalizatori - derivaţi ai unor carbonili de cobalt pe suport. S-a investigat prepararea, caracteristicile şi performanţele catalizatorilor pe bază de clusteri de carbonil de cobalt utilizaţi în sinteza Fischer-Tropsch (FT). Utilizarea carbonililor de metale, ca precursori de metale active, permite controlul dimensiunilor de particule metalice pe suprafaţa suportului, ceea ce oferă posibilitatea unui control mai eficient al activităţii şi selectivităţii reacţiei FT. Silicea s-a dovedit a fi suportul care asigură activitatea catalitică cea mai ridicată. S-a elaborat un catalizator $Co_2(CO)_8 - Zr(OPr)_4 - SiO_2$ conţinînd 3,5% cobalt şi 6,6% Zr, care reprezintă cel mai activ sistem pentru un reactor FT în suspensie; acest catalizator a asigurat obţinerea unei selectivităţi superioare pentru combustibil lichid. Selectivităţile au fost corelate cu cele prevăzute prin relaţia Schulz-Flory. Motorina sintetizată cu acest catalizator a fost de calitate superioară. S-au verificat funcţiile cinetice elaborate pe calculator, în care se ţine cont de inhibare cu apă rezultînd o energie de activare de 97 kJ/mol pentru conversia gazului de sinteză între 34 şi 71% la 240-280°C.

WITHERS, H.P., Jr., ELIEZER, K.F. şi MITCHELL, J.W., Ind.Eng.Chem.Res., 29, nr.9, sept.1990, p.1807.

I.A.

Studiul desorbţiei terţ-butilaminei cu programare a temperaturii în scopul măsurării aciditaţii superficiale a catalizatorilor solizi. Se descrie tehnica măsurării aciditaţii superficiale a catalizatorilor solizi prin desorbţia terţ-butilaminei cu programarea temperaturii. Metoda este simplă, rapidă şi duce la rezultate reproductibile pentru catalizatorii a căror comportare cinetică este condiţionată de natura lor acidă. Măsurarea desorbţiei s-a realizat cu ajutorul cromatografiei de gaze şi termogravimetriei; se dau detalii de lucru pentru ambele metode. Relaţia determinată dintre masa desorbită şi constanta cinetică de izomerizare a cis- butenei la trans-butenă, reacţie care necesită un nivel ridicat de aciditate, permite să se considere, că aciditatea măsurată prin metoda propusă corespunde cu centrii activi ai catalizatorului cu aciditate ridicată, în măsura necesară pentru majoritatea reacţiilor hidrocarburilor catalizate acid, cum ar fi izomerizările, ciclizările, polimerizările, alchilările, cracarea etc.

AGUAYO, A.T., ARANDES, J.M., OLAZAR, M. şi BILBAO, J., Ind.Eng.Chem.Res., 29, nr.8, aug.1990, p.1621.

I.A.

Catalizator complex fier-magneziu pentru descompunerea peroxidului de hidrogen. Introducerea ionilor de magneziu poate întîrzia descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen alcalin cu fier. S-a studiat acest efect în scopul evaluării posibilităţii de a-l stabiliza prin intermediul formării unui complex fier-magneziu. În aceste condiţii alcaline magneziul reacţionează cu produsele iniţiale de hidroliză al Fe^{3+} pentru a da un complex incolor în care centrii metalici sînt probabil legaţi prin legături oxi sau hidroxi. Se produc aceste specii atîta timp cît raportul molar Mg:Fe este mai mare de 6:1; acest raport este de asemenea important cînd se introduce magneziu la experienţele de descompunere a peroxidului. Datele sugerează, că formarea complexului este un factor important în stabilirea produsului şi cînd nu se poate elimina în favoarea unei explicaţii alternative care va implica o combinaţie de radicali superoxizi cu Mg^{2+} pentru a da dioxid de magneziu.

ABBOT, J. şi BROWN, D.G., Can.J.Chem., 68, nr.9, sept.1990, p.1357.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

RMN în polimeri. Sub numele de RMN sînt cuprinse tehnici diferite; principiile fundamentale ale acestor tehnici sînt aceleaşi, dar rezultatele obţinute diferă şi metoda fizică diferită cere o adaptare la tipul experimentului. Ca urmare, chiar dacă punctul de pornire este acelaşi, diferitele tehnici RMN trebuie considerate separat. În articol se discută pe scurt principiul fundamental pentru RMN, trecîndu-se apoi la relaxările RMN, RMN de înaltă rezoluţie. Sînt selectate o serie de exemple de polimeri la care aplicarea RMN la polimeri conduce la rezultate concludente; se discută aplicabilitatea RMN la polimeri solizi. În final se prezintă principiul şi aplicarea RMN cu pulsuri "de slabă rezoluţie".

CAPITANI, D., FIORDIPONTI, P. şi SEGRE, A., Chim.Ind. (Milano), 72, nr.10, ct.1990, p.804.

E.B.

Determinarea colorimetrică a malationului cu verde de metilen. S-a elaborat o metodă colorimetrică de determinare a insecticidului malation cu ajutorul verdelui de metilen. Sub acţiunea metoxidului de sodiu malationul se descompune în sarea de sodiu a acidului dimetilditiofosforic (DMF-Na) şi fumarat. DMF-Na formează un complex cu verdele de metilen, care se extrage cu cloroform. Absorbanţa soluţiei organice obţinute se măsoară la 645 nm. Complexul format este stabil timp de 24 ore. Sînt indicate rezultatele obţinute la analiza a cinci probe de soluţii standard de substanţă activă, unde regăsirea a fost de 100,3-100,9% şi cinci probe de

concentrat emulsionabil 50%, unde regăsirea a fost de 99,7-102,2%. Aceste rezultate demonstrează aplicabilitatea metodei pentru analiza malationului condiţionat, limita minimă de detecţie fiind de 40 μg.

NAIDU, U.V., SESHAIAN, K. şi NAIDU, R., Acta Chim.Hung., 127, nr.3, mai-iun.1990, p.381.

I.A.

Determinarea titrimetrică a sulfadiazin argint în crema Dermazin. S-a dezvoltat o metodă titrimetrică pentru determinarea conţinutului de sulfadiazin argint, ca argint, în crema Dermazin, utilizîndu-se o soluţie de iodură de potasiu ca titrant şi potenţiometria de curent controlat catalitic şi potenţiometria clasică în cursul titrării. Ca modalitate de control al titrărilor catalitice s-a utilizat carbon vitros polarizat negativ sau un electrod indicator de grafit spectral şi sistem Ce(IV)-As(III), în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator de reacţie. În titrarea potenţiometrică utilizarea unui electrod indicator de argint dă cele mai bune rezultate. S-a acordat o atenţie specială preparării probelor ca şi alegerii experimentale optime. În cazul determinării de 0,7 mg de argint, de exemplu 2 mg de sulfadiazîn argint, deviaţia relativă standard a fost de sub 0,9 p. Metoda potenţiometrică catalitică pare a fi superioară nu numai unei metode necatalitice dar şi metodei titrimetrice, implicînd titrarea cu azotat de sodiu, care a servit ca metodă comparativă. Rezultatele obţinute prin toate aceste metode au prezentat o bună concordanţă. Se prezintă efectul naturii electrodului indicator şi curbele titrării potenţiometrice de curent controlat catalitic.

ABRAMOVIC, F.B. şi GAAL, F.F., Acta Pharmaceutica Jugoslavika, nr.2, febr., 1989, p.129.

M.M.

Electrozi de argint şi platină în determinarea potenţiometrică directă a N-acetil-cisteinei cu cuprul(II). Se prezintă rezultatele examinărilor efectuate în vederea stabilirii dacă capacitatea N-acetil-L-cisteinei de a forma complex cu cuprul(II) ar trebui să fie utilizată pentru determinarea potenţiometrică în soluţii apoase şi în formulele de fabricaţie farmaceutice (Fluimakan - fiole, granule), fără necesitatea unor procedee anterioare de extracţie. Pentru determinarea potenţiometrică directă a N-acetil-L-cisteinei cu cuprul (II) în acetat şi soluţii tampon Brittan-Robinson s-au utilizat electrozi de argint şi cupru. În timpul titrării s-au obţinut complecşi stabili, de culoare galben maronie, solubili în apă, în care raportul stoichiometric de N-acetil-L-cisteină: Cu(II) a fost de 2:1. Titrările potenţiometrice ale N-acetil-L-cisteinei cu acetat de cupru(II) s-au efectuat în soluţii tampon Britton-Robinson la pH = 2,78 - 10,80 şi în tampon acetat la pH = 2,90 - 5,72, formînd un complex solubil în apă, stabil. În timpul formării complexului, potenţialul electrodului nemodificat şi cea mai pronunţată modificare a fost la titrarea şi punctul la care raportul stoichiometric N-acetil-L-cisteină: Cu(II) a fost 2:1. Cele mai pronunţate diferenţe în potenţial s-au obţinut în tampon acetat la pH = 4,90 (electrod de platină) şi în tampon Britton-Robinson la pH = 3,40 (electrod de argint). Procedeul s-a dovedit a fi precis şi de analiză rapidă a N-acetil-L-cisteinei ca atare sau din formulele de fabricaţie farmaceutică, cu o deviaţie standard relativă de 0,16 - 2,86%.

JOVANOVIC, S.F., STANKOVIC, S.B.; Acta Pharmaceutica Jugoslavica, nr.2, febr.1989, p.117.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Modificarea procedeului de reducere catalitică selectivă a NO_x. Se descrie un procedeu modificat de reducere selectivă a NO_x; modificarea constă din arderea catalitică a resturilor de NH_3 nereacţionat, folosit ca agent de reducere a NO_x. Se dă schema detaliată a aparaturii de laborator utilizată. Metoda propusă permite realizarea unei concentraţii de NH_3 sub 1 ppm în gazul purificat, ceea ce reduce pericolul de explozie ca urmare a formării şi descompunerii azotatului şi azotitului de amoniu. Reducerea NO_x se conduce în prezenţa unui catalizator de hopcalit, iar catalizatorul arderii amoniacului rezidual este hopcalitul modificat cu oxid de cobalt (III). Ambii catalizatori permit operarea la temperatura de 180-220°C, presiunea de 0-730 kPa şi o mare încărcare a catalizatorului de ordinul $4.10^4.h^{-1}$.

STRASZKO, J., SZPILSKI, E. şi KALISIAK, B., Przem.Chem., 69, nr.6, iun.1990, p.255.

T.A.

CHIMIE ORGANICĂ

Efecte sterice şi comportarea polarografică a cetonelor. Activitatea electroorganică a funcţiei carbonilice în sistemele moleculare de hidrocarburi ciclice este strict legată de structura lor geometrică, care poate interfera în interacţiunea sa cu suprafaţa electrodului, cum este necesar pentru etapa de ionizare. Cele trei sisteme nesaturate studiate - benzofenona, p-benzochinona şi chinhidrona - au comportare electrochimică ridicată, mai ales ultimele două, în care ionizarea are loc fără nici o interferenţă sterică. Electroactivitatea este complet absentă în sistemele saturate (ciclohexanonă, ciclohexandionă, etc.) în care atomii de hidrogen axiali fac geometric imposibilă interacţiunea ambilor atomi ai grupării carbonil cu suprafaţa electrodului, care funcţionează ca donor de electroni.

NUZZI, M., Riv.dei Comb.,44, nr.8-9, 1990, p.217.

T.S.

Cercetări privind izomerizarea catalitică a aldehidei izobutirice. S-a experimentat izomerizarea aldehidei izobutirice la metiletilcetonă în prezenţa catalizatorului zeolit ZSM-5. Ca parametri s-au modificat temperatura de reacţie, raportul volumetric apă-aldehidă şi timpul de lucru al catalizatorului, determinîndu-se influenţa acestora asupra conversiei şi selectivităţii formării metiletilcetonei. Selectivitatea maximă s-a realizat la temperatura de 455°C lucrînd cu un raport cantitativ apă-aldehidă = 19:1. Regenerarea catalizatorului se face prin insuflarea de aer la temperatura de reacţie. S-a constatat că produsele de descompunere ale aldehidei izobutirice dezactivează puternic catalizatorul.

TOMASZEK, B., LEDWIG, A., TOMCZUK, Z. şi WASILEWSKI, J., Przem.Chem.69, nr.6, iun.1990, p.260.

T.A.

Sinteza tioesterilor acil-CoA. S-a elaborat o metodă perfecţionată de sinteză a coenzimei A acilate cu resturi de acizi graşi. Metoda permite obţinerea unor derivaţi acilaţi ai coenzomei A cu radioactivitate ridicată şi deci poate fi folosită pentru obţinerea produselor marcate cu activitate specifică ridicată. S-au găsit condiţii în care coenzima A poate fi soluibilizată în solvenţi anhidri înainte de acilare. Sinteza constă din reacţia acidului gras cu N,N'-carbonildiimidazol rezultînd imidazolida respectivă; cu aceasta se acilează sarea de tetra-trietilamoniu a CoASH rezultînd tioesterul pur al coenzimei A cu randamente ridicate.

MANGROO, D. şi GERBER, G.E., Biochem.Cell Biol., 68, nr.1, ian.1990, p.308.

I.A.

Sinteza unor acizi alcansulfonici cu catenă scurtă ca aditivi pentru agenţi de curăţire industriali. Acizii alcansulfonici cu catenă scurtă (AS) reprezintă componente valoroase ale agenţilor industriali de curăţire, deoarece sînt capabili să îndepărteze atît impurităţi organice cît şi anorganice. Datorită acidităţii lor mari, asociate cu o capacitate scăzută de spumare, aceşti acizi ar putea înlocui acidul fosforic în detergenţi acizi. Din aceste motive s-a elaborat un procedeu de sinteză

a acizilor etan-, propan- şi butansulfonic plecînd de la materii prime uşor accesibile: etilena, propena şi 1-butena. Reacţia are loc în două trepte: întîi alchena se transformă în sulfonatul de amoniu corespunzător, printr-o reacţie iniţiată radicalic, iar în faza a doua, sarea de amoniu se tratează cu acid clorhidric concentrat avînd loc eliberarea acidului sulfonic. Din studiul de optimizare efectuat au rezultat următorii parametri de lucru: iniţiator perbenzoatul de terţ-butil 2% molare, temperatura 90-110°C, pH = 9, timpul de reacţie cel puţin 6 min., solvent - metanol, agent de introducere a grupării sulfonice prin adiţie - sulfit acid de amoniu.

BEHR, A. şi DÖRING, N., Fat Sci.Technol., 92, nr.9, sept.1990, p.335.

I.A.

Cercetarea reacţiei P_4S_{10} cu alcooli. S-a investigat reacţia pentasulfurii de fosfor cu 2-etilhexanol şi n-butanol în care se obţin acizii dialchilditiofosforici (ADDF) corespunzători. S-a lucrat la temperatura de 80 şi 100 °C şi timp de 80 sau 150 min. S-a constatat că raportul molar între reactanţi, prezenţa unui solvent sau modul de dozare a P_4S_{10} nu influenţează în mod semnificativ randamentele în ADDF. Calitatea P_4S_{10}, temperatura de reacţie şi felul alcoolului influenţează însă în mare măsură randamentul. În cazul alcoolului 2-etilhexilic, randamentul mediu este de 90% la temperaturi pînă la 100°C, chiar la un timp mai lung de reacţie, iar în cazul n-butanolului este de preferat temperatura de 80°C; la temperaturi mai ridicate se observă o scădere a randamentelor.

ZIMMERLING, R., DIMMING, T., JÄGER, G. şi STRÖHL, D., Z.Chem., 30, nr.10, oct.1990, p.372.

I.A.

Derivaţi dialchilaminoalchil de benzodiazepinone şi benzimidazolone. Deoarece prin condensarea 2-amino-N-(terţ-aminoalchil)-aminelor cu acetat de etil nu s-au izolat derivaţii de 4-metilbenzodiazepinonă, aşa cum se aştepta, autorii au ales o cale alternativă de obţinere a acestor compuşi, prin alchilarea diazepinonei (1), care implică introducerea unei catene dialchilaminoalchilice la 4-metil-benzodiazepinona formată (1). Compusul (1) s-a obţinut (cu randament de 55-60%) prin condensarea o-fenilendiaminei cu acetoacetat de etil, împreună cu 1-(izopropenil)-benzimidazol-2-ona (2), în proporţie de 20%. Analogii structurali ai acestui din urmă compus cu o serie de proprietăţi terapeutice au stimulat prepararea cîtorva derivaţi terţ-aminoalchilici ai compusului (2). Compuşii (2 a-d), 3-[(dialchilamino)alchil]– 1,3-dihidro-1-(izopropenil)-2H-benzimidazol- 2-onă s-au obţinut cu randament de 40-60%.

SAVELLI, F. şi BOIDO, A., Boll.Chim.Farm., 129, nr.6, iun.1990, p.223.

M.M.

Oxidarea 1-acetoxi-2-ciclohexenei în prezenţa unor compuşi ai molibdenului, vanadiului şi cromului. S-a studiat oxidarea catalitică cu oxigen molecular a 1-acetoxi-2-ciclohexenei (ACH) cu formarea 1-acetoxi-2-ciclohexen-4-onei şi a 1-acetoxi-2-ciclohexen-4-olului, iar în cazul catalizei cu $MoO_2(acac)_2$ - a 1-acetoxi-2, 3-epoxiciclohexanului. S-a determinat compoziţia calitativă şi cantitativă a produselor de reacţie. S-a investigat mecanismul descompunerii catalitice a hidroperoxizilor formaţi în prezenţa diferiţilor catalizatori, şi anume $MoO_2(acac)_2$, $VO(acac)_2$, $CrSt_3$(stearat) şi $Cr(acac)_3$, ca şi randamentele de reacţie; s-au determinat constantele de viteză ale reacţiilor de descompunere a hidroperoxizilor respectivi. Activitatea catalizatorilor creşte în ordinea Cr < Mo < V.

BANDURKO, V., GUDIMENKO, Y., SHINGEL, I., AGABEKOV, V. şi MITSKEVICH, N., Acta Chim.Hung., 127, nr.2, mart.-apr.1990, p.173.

I.A.

Oxidarea catalitică a o-toluensulfonamidei în fază lichidă. I. Sinteza 3-oxo-2, 3-dihidrobenz [d] izotiazol-1, 1-dioxidului (zaharinei) din o-toluensulfonamidă. În vederea elaborării unei tehnologii de fabricare a zaharinei prin oxidarea o-toluensulfonamidei (I), în condiţii mai blînde faţă de cele aplicate în mod obişnuit, şi anume la presiune atmosferică şi la temperatură mai scăzută, s-a studiat, prin metoda planificării matematice a experimentului (metoda simplex), oxidarea I în fază lichidă - soluţie în acid acetic, cu oxigen molecular în prezenţa unui catalizator. Pentru precizarea parametrilor reacţiei s-au parcurs trei planuri experimentale. Pentru al patrulea, alcătuit pe baza concluziilor celor precedente, sînt indicate condiţiile şi rezultatele a unsprezece experimente efectuate, din care s-au stabilit următorii parametri de lucru optimi: timpul de reacţie - 4,9 ore, temperatura - 114°C, Ac_2O - 11,3 %, în greutate, concentraţia componentelor catalizatorului, în mol/l,: $[Co(OAc)_2.4H_2O]$ - 0,2302, [NaBr] - 0,1093; $[Mn(OAc)_2.4H_2O]$ - 0,0075 şi $[ZrOCl_2.8H_2O]$ - 0,1525. În aceste condiţii, conţinutul de zaharină în amestecul de reacţie, după oxidare, este de 95% şi este posibilă izolarea a 83% zaharină cu p.t. 222-224°C.

IOFFE, E.A., ANDREEVA, G.G. şi TRUSOV, S.R., Vestis, Ser.Him., nr.5, mai 1990, p.612.

T.A.

Obţinerea enzimatică a monogliceridelor acizilor graşi solizi. În vederea elaborării unui procedeu tehnologic simplu s-au investigat sistemele de reacţie pentru sinteza monogliceridelor acizilor graşi solizi catalizată cu lipaze. Cu lipaza din Penicillium ciclopium (I) s-a reuşit efectuarea unei sinteze de monogliceride cu selectivitate ridicată. Prin alegerea temperaturii, conţinutului de lipază şi de apă în sistemul de reacţie, componenţa acestuia poate fi dirijată spre obţinerea preponderentă a mono- sau digliceridelor. Cînd se lucrează cu lipaza din Rhisopus sp., la 40°C, rezultă, aproape exclusiv, digliceridele. În aceleaşi condiţii, dar la 20°C, amestecul de reacţie conţine preponderent monogliceride. În prezenţa I atît la 20°C cît şi la 40°C se produc monogliceride, cînd glicerina folosită conţine sub 10% apă. Dacă se lucrează cu glicerina de 80%, selectivitatea se modifică în favoarea digliceridelor. Sinteza enzimatică parţială de gliceride poate fi condusă astfel ca peste 95% din acizii graşi, luaţi în reacţie, să fie transformaţi în monogliceride. Izolarea produselor este simplă, iar calitatea acestora corespunde normelor în vigoare.

WEISS, A., Fat Sci.Technol., 92, nr.10, oct.1990, p.392.

I.A.

Răşină de tip novolac pentru fabricarea epoxinovolacului. Lucrările experimentale efectuate au permis stabilirea condiţiilor optime de sinteză a răşinii de tip novolac destinate fabricării epoxinovolacului cu proprietăţi determinate. Aceste condiţii sînt: raport molar formaldehidă: fenol = 0,55, cantitatea de acid sulfuric folosit în calitate de catalizator 1,825 - 3,0% molare faţă de fenol, gradul de diluare a fenolului cu apă 1:1 în greutate, dozarea continuă a formolului, temperatura de condensare 80±2°C, timpul de reacţie 90-170 min. În aceste condiţii este posibilă obţinerea unui produs cu un conţinut maxim de izomeri ai difenilmetanului şi un conţinut strict determinat de fenol liber. Optimizarea condiţilor de sinteză s-a efectuat cu ajutorul metodelor statistice de planificare a experimentelor.

KALEDKOWSKI, B., MAJCHRKAK, J., GRYTA, M. şi STUDENCKI, L., Przem.Chem., 69, nr.6, iun.1990, p.265.

T.A.

Polimerizarea carbocationică în fază gazoasă: polimerizarea acetilenei indusă de BF_2^+. Operînd la 296 ± 2 K, la o presiunede o0,35 torr de heliu şi făcînd apel la tehnica tubului de curgere ionică selectivă, s-au efectuat măsurători în fază gazoasă pe reacţia primară a BF_2^+ cu acetilena şi pe reacţiile ulterioare de ordin mai ridicat cu

acetilena. S-a observat că reacţia primară este rapidă şi că aceasta conduce la două specii care iniţiază fiecare o polimerizare rapidă a acetilenei. S-a observat că produsul primar major, C_2HBF^+, iniţiază o adiţie secvenţială a patru molecule de acetilenă, care se produce, probabil, printr-o reacţie de asociere termoleculară. S-au urmărit de asemenea primele etape ale acestei polimerizări cu ajutorul teoriei orbitalilor moleculari ab iniţio. Calculele şi măsurătorile furnizează informaţii asupra structurii, energiilor şi cineticii reacţiei şi, în combinaţie, acestea relevă mai multe caracteristici intrinsece ale etapelor iniţiale ale polimerizării cationice a acetilenei iniţiată de BF_2^+.

FORTE, L., LIEN, M.H., MOPKINSON, A.C. şi BOHME, D.K., Can.J.Chem. 68, nr.9, sept.1990, p.1629.

T.S.

Noi polimeri multifuncţionali bazici. VII. Un poli (aminotioeterfenol) prin policondensarea 2,2' - (1,4-piperazindiil) dietantiolului cu 2,6 - bis (dimetilaminometil)-4-metilfenol. Într-o lucrare anterioară, autorii au stabilit că 2,6-bis (dimetilaminometil)-4-metilfenolul (I), adică baza Mannich formează tioeterfenoli cu eliminare de dimetilamină. Prin dicuaternizarea lui (I) cu un exces de iodură de metil rezultă diiodura de 2,6-bis trimetilaminometil)-4-metilfenol. Aceste săruri biscuaternare de amoniu formează poli(aminofenoli) prin policondensare cu bis(s-amine), în prezenţă de baze organice. Aceste produse de cuaternizare prezintă proprietăţi antibacteriene, ca şi produsele de cuaternizare rezultate din 1,4-bis (2-mercaptoetilpiperazină) (II) prin cuplare polioxidativă sau reacţii de poliadiţie. În această lucrare, autorii au realizat policondensarea lui (I) cu (II) la 120°C, fie într-un solvent cu punct de fierbere ridicat, cum este trietilenglicol sau N-metildietanolamină, (metoda A), fie fără solvent, prin topirea împreună a monomerilor în amestec, sub curent de azot (metoda B). Viscozităţile probelor obţinute prin metoda A sînt puţin mai mari decît în cazul probelor obţinute prin metoda B, iar randamentele sînt mai scăzute, datorat, probabil, unei fracţionări în etapa de izolare. Polimerul rezultat (III) a fost cuaternizat în cloroform, cu iodură de metil, la temperatura camerei, şi cu clorură de benzil, la 60°C, în ambele cazuri alchilarea fiind completă. Polimerii obţinuţi, atît (III) cît şi cei cuaternizaţi, au fost caracterizaţi prin măsurători de viscozimetrie şi de masă moleculară, analiză elementară şi 1H RMN. Compararea viscozităţii lui (III) cu dea a polimerilor cuaternizaţi arată o diferenţă nesemnificativă, ceea ce dovedeşte că, în timpul cuaternizării, nu are loc o degradare extensivă. Investigarea proprietăţilor antimicrobiene ale polimerilor cuaternizaţi va forma obiectul unui alt studiu.

RANUCCI, E. şi FERRUTI, P., Chim.Ing.(Milano), 72, nr.10, oct.1990, p.795.

E.B.

Noi polimeri multifuncţionali bazici. VIII. Poli(amino-tioetercetone). Pentru obţinerea poli(amino- tioetercetonelor) (VI) - (X) s-au folosit: 1,4-bis (2-mercaptoetil)piperazină (I), N,N'-bis(2-mercaptoetil)butilamină (II) şi N,N'-bis(2-mercaptoetil)-N,N'-dimetil-1,6-hexandiamină (III), ca bis-tioli, şi 1,5-bis (dimetilamino)pentan-3-onă (IV) şi 2,6-bis(dimetil-aminometil)ciclohexanonă (V) ca bis-baze Mannich. Sînt arătate structurile şi unele caracteristici ale polimerilor obţinuţi. Toţi polimerii au mase moleculare mici sau medii şi au viscozităţi cuprinse în domeniul 0,2-0,45 dl/g. S-a investigat de asemenea stabilitatea lor în diverşi solvenţi şi în prezenţă de dimetilamină. Influenţa raportului de monomeri iniţiali, asupra masei moleculare a produsului, a fost stabilită prin măsurători viscozimetrice, găsindu-se că ea urmează calea uzuală de policondensare.

RANUCCI, E. şi BIGNOTTI, F., Chim.Ing. (Milano), 72, nr.10, oct.1990, p.799.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Asigurarea calităţii în ingineria proceselor cu solide. Asigurarea calităţii la procesele cu solide trebuie considerată în lumina obţinerii de informaţii necesare pentru calitatea produselor. Aici intervine fluxul de informaţii şi folosirea informaţiilor obţinute la desfăşurarea procesului, şcolarizarea personalului, asigurarea securităţii instalaţiei, protecţia muncii etc. Proprietăţile solidelor disperse nu depind numai de compoziţia chimică, ci şi de starea fizică a produsului. Cunoaşterea influenţei stării fizice asupra calităţii produsului este necesară pentru dezvoltarea, obţinerea şi mînuirea sistemelor disperse. Pentru a se putea stabili corelaţia dintre starea fizică a unui produs şi caracteristicile lui de calitate, este necesar în primul rînd, ca respectiva calitate să fie descriptibilă şi, deci, verificabilă. În articol se discută aspecte de asigurare a calităţii în industria de finisare şi în industria chimică, mai ales procedurile uzuale pentru asigurarea calităţii şi posibilităţii de transmitere a acestora şi suita de etape procedurale în vederea obţinerii unui produs final cu proprietăţi stabilite. La etapele pentru asigurarea calităţii trebuie să se ţină seama de: profilul de cerinţe, parametrii pentru conducerea procesului, respectiv funcţiunea proprietăţii (starea fizică a sistemului) şi modelarea (modele pentru stabilirea funcţiunilor proprietăţilor şi cele pentru stabilirea influenţei procesului), poziţiile sigure pentru reproductibilitate (profilul calităţilor şi profilul procedeului) şi optimizarea, ţinînd seama de faptul, că o cunoaştere din ce în ce mai adîncă a procesului permite o îmbunătăţire a modelelor, care descriu interacţiunea dintre proprietăţile produsului, parametrii procesului şi caracteristicile de calitate - o premiză pentru asigurarea calităţii.

POLKE, R., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.10, oct.1990, p.813.

E.B.

Probleme de scale-up la dezvoltarea experimentală a procedeelor. Dezvoltarea unor noi produse necesită, de regulă, ca între dezvoltarea în laborator şi trecerea în producţie să se efectueze o dezvoltare ulterioară a procesului într-o scară intermediară capabilă pentru scale-up (trecere la scară superioară). Instalaţiile experimentale pot fi de diferite ordine de mărime, de la instalaţii de laborator pînă la instalaţii pilot cu capacităţi de mai multe t/zi. În ultimii ani se remarcă o tendinţă accentuată, ca pe baza rezultatelor obţinute în laborator, (cu miniinstalaţii) şi cu instalaţii tehnice cu aparatură standardizată, să se calculeze diferite operaţiuni fundamentale, care să fie trecute la instalaţia de producţie, renunţîndu-se astfel la testări pe instalaţii pilot, pentru întregul proces. Factorii de scale-up, riscuri legate de procedeu şi aparatură, eventual necesitatea unei producţii pe scară mică sînt criterii de care trebuie să se ţină seamă la alegerea primei realizări tehnice a unui nou produs. Este avantajos să se efectueze testările pe două instalaţii de mărimi diferite, pentru ca pe baza datelor obţinute să se aleagă scale-up-ul cel mai favorabil. În articol se discută două exemple ilustrative. Primul exemplu se referă la un procedeu care include exclusiv fluxuri de fluide şi care poate fi dezvoltat relativ bine cu ajutorul unei miniinstalaţii (instalaţie de laborator). Al doilea exemplu se referă la un procedeu care include solide şi mînuiri anevoioase de solide şi care necesită punerea la punct numai în instalaţii pilot relativ mari. În final sînt schiţate cîteva criterii importante, care arată avantajele şi dezavantajele dezvoltării unui procedeu pe scară de laborator, într-o miniinstalaţie, sau pe scară tehnică, într-o instalaţie pilot. Trebuie subliniat, însă, că nu există un criteriu pentru alegerea exclusivă a unei "miniinstalaţii" sau exclusivă a unei "instalaţii pilot". Alegerea este determinată de argumentele aduse de chimist, inginerul chimist, beneficiar etc.

HOFEN, W., KORFER, M. şi ZETZMANN, K., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.10, oct.1990, p.805.

E.B.

Granularea continuă cu pulverizare în strat fluidizat. Cele mai importante procedee pentru obţinerea de particule dintr-un mediu lichid - deci din soluţii, suspensii şi topituri - sînt: uscarea prin pulverizare, uscarea prin pulverizare cu aglomerare integrată (cunoscută ca Fluidized Spray Drying, prescurtat FSD) şi granularea cu pulverizare în strat fluidizat. Particulele obţinute prin aceste trei procedee se deosebesc ca formă şi structură: cele obţinute prin uscare, prin pulverizare, sînt goale în interior, datorită vaporizării fazei lichide; cele obţinute prin FSD au forma unor sfere neregulate, goale în interior; cele obţinute prin granulare cu pulverizare în strat fluidizat sînt compacte şi aproape sferice, cu diametrul între 0,3 - 30 mm. Articolul de faţă se referă la acest din urmă procedeu. Autorul prezintă în acest articol stadiul actual de cunoştinţe legate atît de aparatură cît şi de metodologie. Astfel se discută principiul granulării prin pulverizare în strat fluidizat, germinarea şi creşterea granulatului, fluidizarea şi variante ale procedeului. Legat de granulatoarele cu pulverizare în strat fluidizat se descriu: talerul de alimentare, duzele de pulverizare, evacuarea granulatului, precum şi desprăfuirea aerului rezidual. Deşi principiul granulării, după acest procedeu este relativ simplu, instalaţia se compune din mai multe componente a căror funcţionare în practică trebuie să fie concordantă. În acest sens, sînt de ajutor bilanţurile de căldură şi de masă, precum şi modelarea matematică, discutate, de asemenea, în articol. Prezentarea unor aspecte legate de reglarea umidităţii şi mărimii granulatelor, a unor probleme legate de scale-up (trecerea la scară superioară), precum şi menţionarea unor domenii de aplicare a procedeului, constituie completări utile.

UHLEMANN, H., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.10, oct.1990, p.822.

E.B.

Formarea de aerosoli la absorbţie şi condensare parţială. Prin aerosoli sînt desemnate suspensii suficient de stabile de materiale suspendate în gaze. Aceste materiale suspendate pot fi particule solide sau picături de lichid, cu diametrul de la 10^{-3} - 10 μm. În cazul particulelor solide, aerosolul respectiv se numeşte fum, iar în cazul picăturilor de lichid, el se numeşte ceaţă. Ceaţa rezultă atunci cînd nu este atins punctul de rouă al unui amestec gaz/vapori, respectiv atunci cînd componentul în formă de vapori condensează parţial. Ceaţa poate fi considerată şi ca un aerosol de condensare. Aerosolii rezultaţi în urma unei reacţii chimice, urmate de desublimare, se mai numesc aerosoli de reacţie. Formarea de aerosoli sau ceţuri în timpul unor procese de absorbţie sau de condensare prin răcire puternică pot cauza probleme industriei chimice, de ex. la purificarea aerului rezidual, la absorbţia acidului clorhidric gazos sau la condensarea prin răcire a unor solvenţi. În articol sînt discutate aspecte parţiale ale formării aerosolilor şi se face o privire de ansamblu a stadiului actual de cunoştinţe. În continuare se explică, pe bază de modele, calcularea proceselor industriale, în cazul condensării parţiale şi al absorbţiei. Se arată în ce condiţii termodinamice limită, la anumite sisteme de substanţă, pot rezulta aerosoli. Sînt aplicate rezultate cunoscute ale fizicii aerosolilor la formarea germenilor şi la mecanismele de creştere. Formarea aerosolilor de condensare, în timpul proceselor industriale, de absorbţie şi de condensare parţială, urmează preponderent un mecanism de germinare eterogenă, din care cauză ea necesită numai suprasaturări reduse ale fazei gazoase. La absorbţie apar stări de suprasaturare numai atunci cînd are loc absorbţia unui acid tare în soluţii apoase, care formează cu apa un echilibru de faze cu o presiune de vapori cu un minim pregnant. La condensarea parţială, în schimb, pot apare stări de suprasaturare la aproape toate sistemele de substanţe.

SCHABER, K., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.10, oct.1990, p.793.

E.B.

Comportamentul fluidodinamic al reactoarelor cu pat fluidizat pentru "coatingul" particulelor solide. O aplicaţie de interes industrial a fluidizării de particule de dimensiuni "mari" o constituie depunerea de filme subţiri pe corpuri solide, de diverse proveniente, în scopul conferirii suprafeţei acestora de caracteristici particulare (compoziţie chimică, refracţia sau reflecţia luminii, durată, conductivitate electrică etc.). Aceste depuneri sînt rezultatul unor reacţii chimice a căror oportunitate este dată de reactanţi în fază de vapori. Folosirea de reactoare cu pat fluidizat conduce la o bună amestecare a particulelor solide şi la o omogenizare a valorilor de concentraţie şi temperatură ale gazului. Extinderea aplicaţiilor industriale ale acestei tehnici este legată de înţelegerea comportamentului fluidodinamic al sistemelor fluidizate de particule "mari", atunci cînd nu se poate utiliza în mod adecvat rezultatele experimentale ale proiectării unei instalaţii de scară mare. În articol se prezintă un mod de interpretare a comportamentului fluidodinamic al unor asemenea sisteme, care constituie un auxiliar preţios la alegerea condiţiilor de funcţionare a reactoarelor pentru depunerea filmelor. Ţinînd seama că particulele pot avea goluri sau iregularităţi, caracterizarea gazului, care circulă în jurul particulelor, se face prin măsurarea pierderii de presiune în patul fix, în funcţie de viteza superficială a gazului. Pentru evaluarea mărimilor "efective" şi "aparente" ale caracteristicilor probelor (densitate, volum, suprafaţă "scăldată", diametrul echivalent ale particulelor, cît şi factorul de formă al acestora) s-au folosit două modele de comportare fluidodinamică. Din confruntarea rezultatelor experimentale cu cele calculate, pe baza modelelor ipotetice, au rezultat valorile mai apropiate pentru diametrul echivalent al particulelor şi pentru densitate, necesare pentru definirea parametrilor operativi, relevanţi. De asemenea, ţinînd seama că în asemenea sisteme există posibilitatea de formare a unor "slugs", este prezentat un criteriu care poate prezice influenţa asupra diametrului patului, a condiţiilor de formare a unor asemenea "slugs". Se relevă valoarea minimă a vitezei de fluidizare în corespondenţă cu care se produce "slugs" într-un pat de înălţime complexivă. Rezultatele obţinute în cîmpul de variaţie a înălţimii patului, prin studiul prezent, sînt în concordanţă substanţială cu cele calculate cu ajutorul corelaţiei propuse de Baeyens şi Geldart.

DE LUCA, L., DI FELICE, R., FOSCOLO, P.U. şi BOATTINI, P.P., Ing.Chim.Ital., nr.4, oct.1990, p.3 (Supliment la Chim.Ind., 72, nr.10, oct.1990).

E.B.

Căderea de presiune la curgerea suspensiilor. Curgerea suspensiilor solide în medii lichide în conducte prezintă interes datorită aplicării sale la manipularea şi transportul materiilor prime şi produselor solide şi a reziduurilor solide. Sînt discutate corelările căderii de presiune corespunzătoare fiecăreia din cele patru regiuni de curgere: curgerea cu strat staţionar, curgerea cu saltaţie, curgerea eterogenă şi curgere omogenă. Au fost stabilite criterii cantitative pentru delimitarea regimului de curgere în condiţiile date, ce sînt folosite în corelările căderilor de presiune.

SOLIMAN, R.H. şi COLLIER, P.B., Hydroc.Process., 69, nr.11, noiem.1990, p.60.

T.S.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Materii prime ale industriei chimice de sinteză. Acrilonitrilul. Esterii ortocarboxilici. Se prezintă sub formă monografică, succintă, date despre acrilonitril (AN) şi esteri ortocarboxilici (OC), în deosebi ortoformiat de metil şi dietil, ca importante materii prime pentru sinteza organică industrială. Se dau date privind proprietăţile fizice, tehnologiile de fabricaţie folosite şi condiţiile de calitate ale produselor industriale, firmele care produc AN şi OC pe plan mondial (pentru AN şi capacităţile de producţie), proprietăţile chimice şi,

corelate cu acestea, direcţiile de utilizare industrială a acestor substanţe. Astfel, pentru AN se menţionează polimerizarea şi copolimerizarea cu produsele rezultate pe această cale, hidroliza cu obţinere de acrilamidă şi acid acrilic, hidrogenarea, care duce la propionitril, n-propilamină şi di-n-propilamină, hidrodimerizarea pentru prepararea adiponitrilului şi reacţia de cianoetilare cu multiplele ei utilizări. Se indică de asemenea folosirea AN în obţinerea de produse medicamentoase ca trimetoprimul şi noxironul. La folosirea industrială a OC, pe primul loc se situează folosirea lor ca materii prime în obţinerea unor medicamente de mare valoare pentru unele fiind prezentate şi schemele de sinteză: clorochinul, ipriflavona, acizii nalidixic şi oxolinic, allopurinolul ş.a. OC au un rol însemnat şi în obţinerea unor intermediari valoroşi ca aldehida fenilpropargilică, diverse formamidine, aldehide, enoleteri, în protejarea unor grupe carbonil şi în diverse reacţii folosite în sinteza organică fină, greu de realizat prin alte metode.

KÖRTVÉLYESSY, Gr. şi MESTER, T., Magy.Kém.Lapja, 45, nr.6, iun.1990, p.272; nr.10, oct.1990, p.463.

I.A.

Studii privind utilizarea produselor de amidon de cartof în tehnologia farmaceutică. II. Studii ale comportării la comprimare. S-a investigat compresibilitatea a patru produse de amidon de cartof, modificate. În acest scop s-au obţinut şi analizat diagramele formelor de deplasare. Interpretarea rezultatelor s-a efectuat în comparaţie cu rezultatele obţinute prin determinarea mărimii granulei şi suprafeţei pulberilor. S-a constatat că produsele enzimatice hidrolizate sînt foarte potrivite ca substanţe auxiliare pentru comprimarea directă. Produsul ester de amidon şi amidonul reticulat sînt posibil de utilizat ca agenţi de lubrifiere.

MANK, R. von, KALA, H., LORENZ, A.I., WENZEL, N. şi PODCZECK, F., Pharm.Ind., 52, nr.11, noiem.1990, p.1418.

M.M.

PETROCHIMIE

Dezactivarea agenţilor sulfonaţi de asfaltenele din petrol. Pe lîngă alte trăsături, asfaltenele din petrol conţin grupe cation-active ale coloizilor din petrol. Aceste grupe sînt capabile să lege, şi, prin aceasta, să dezactiveze sulfonaţii de petrol anionici. Folosind două tipuri de petrol cu conţinuturi diferite de asfaltene s-a studiat dezactivarea sulfonaţilor de petrol prin măsurarea presiunii de penetraţie şi a tensiunii superficiale. Folosirea a două metode independente de măsurare: balanţă Wilhelmy şi tensiometru cu inel, duce la rezultate comparabile.

KLEINITZ von şi RAHIMIAN, I., Erdöl Erdgas Kohle, 106, nr.9, 1990, p.337.

T.S.

Impactul conversiei mărite asupra instalaţiei de cracare catalitică. Schimbările în cererile pieţii determină mărirea conversiei în instalaţiile de cracare catalitică. Prin simularea procesului au fost evaluate efectele echilibrului de fază, căderea de presiune şi influenţa mutuală asupra condiţiilor procesului. Se arată că presiunea este factorul cheie pentru reducerea consumului de energie, fără mărirea încărcării utilajelor. Se arată astfel influenţa compresorului de gaz asupra compoziţiilor produsului din reactor, asociate în conversiile mărite. Includerea unei turbine de expansiune duce la o reducere semnificativă a consumului de energie.

KUCZERA, M. von, MIELICKE, G. şi RÖSCHEISTEN, A., Erdöl Erdgaz Kohle, 106, nr.9, 1990, p.345.

T.S.

DIVERSE

Ce poate oferi termodinamica statistică inginerului chimist ? Termodinamica alimentează tehnologia chimică cu bilanţuri de energie şi strategii pentru valorificarea optimă a energiei, precum şi cu o reţea generală de relaţii pentru echilibre de faze şi de reacţii. Deoarece datele obţinute din măsurători pe amestecuri de mai multe componente, cazul echilibrelor de faze, densităţilor sau datelor calorice, de regulă nu sînt disponibile, valorificarea în practică a termodinamicii a condus la stabilirea unor modele, care descriu comportarea termodinamică a amestecurilor pe baza structurilor moleculare ale componentelor. Termodinamica statistică oferă corelarea fundamentală între energiile moleculare şi funcţiunile termodinamice, reprezentînd prin aceasta o contribuţie la calcularea, extrapolarea şi, cel puţin, la evaluarea proprietăţilor substanţelor, în mod special, la stabilirea echilibrelor de faze şi de reacţii. În articol se discută metoda de concepţie moleculară, care s-a dovedit a fi un auxiliar adecvat pentru evaluarea, în linii mari, a efectelor fizico-chimice şi, prin aceasta, a datelor termodinamice ale amestecurilor de componente fluide. Relaţiile termodinamice-modelare explicite pot fi dezvoltate, cu mare exactitate pentru funcţiunile termodinamice în cazul gazelor în stare ideală. Teoria gazelor reale şi a lichidelor formate din molecule mici şi rigide a atins un nivel de dezvoltare destul de ridicat. În acest domeniu, tehnica simulării, cu ajutorul computerilor, dobîndeşte o pondere din ce în ce mai mare. Pentru sisteme ridicate, cum sînt cele formate din diferite moleculare organice, modelele termodinamico-moleculare au devenit un auxiliar preţios şi stabil pentru inginerul chimist. Pentru dezvoltarea în viitor, în special în acest caz, şanse mari vor reveni combinaţiilor între relaţiile moleculare şi metodele structurilor grupelor

LUCAS, K., Chem.-Ing.-CHim., 62, nr.10, oct.1990, p.787.

E.B.

Metoda filtrării prin membrană. Un test rapid de urmărire a producţiei apei pentru soluţii injectabile prin osmoză inversă. Siguranţa microbiologică a producţiei apei, pentru condiţionarea soluţiilor injectabile, este posibilă în cazul, în care, calitatea sa, din acest punct de vedere, este bine cunoscută în acelaşi timp. Doarece determinarea conţinutului microbian necesită mai mult timp decît cel necesar microbilor pentru colonizarea apei industriale, osmoza inversă este considerată a fi nesigură şi neeconomică. Ca o metodă rapidă de urmărire a creşterii microbiene, în momentul începerii acesteia s-a evaluat cea bazată pe filtrarea prin membrană LAL, cu cartuş de triacetat de celuloză, de ex. concentraţia contaminanţilor probei prin filtrare prin membrană urmată de utilizarea testului limulului amebocit-lizat (LAL). Prin utilizarea acestei metode s-au putut detecta 1-10 bacterii pe l. Deoarece ar trebui să fie luate probe de 50 l s-a fixat un filtru recipient în tubul de producere a apei. După o oră proba rezultată a permis să se decidă între continuarea producerii apei şi dezinfectare. Ca principal contaminant al apei produse s-a constatat a fi Pseudomonas fluorescens. După un număr mare de inoculări a două surse de bacterii Gram negativ, care se nasc în apă, acestea nu conţin nici o endotoxină.

SCHECR, R. von, Pharm.Ind., 52, nr.11, noiem.1990, p.1399.

M.M.

Influenţa uleiului de parafină asupra rîncezirii lipidelor. Se prezintă rezultatele studierii rîncezirii hidrolitice şi oxidative a unor sisteme model, simple, compuse din unt sau ulei din seminţe de bumbac şi ulei rafinat de parafină. Valorile acidităţii au demonstrat, că uleiul de parafină (200, 400 şi 600 p.p.m.) adăugat la unt a posedat o activitate antihidrolitică şi acest fenomen a fost mai bun decît al untului conţinînd butilhidroxitoluen. Uleiul de parafină a scăzut conţinutul

bacterian lipolitic şi aceste indicaţii susţin analizele chimice ale sistemelor de unt. Uleiul de parafină a cauzat o scădere însemnată a valorii de peroxid a uleiului din seminţe de bumbac şi efectul său a fost net superior celui indus de butilhidroxitoluen (2oo ppm) în întîrzierea oxidării uleiului din seminţe de bumbac la 400 şi 600 ppm. Testele de mulagenitate ale uleiului de parafină nu au prezentat nici un răspuns pozitiv faţă de diferite suşe de Salmonella typhimurium. Pe baza rezultatelor respectivului studiu se poate recomanda utilizarea uleiului din parafină în proporţie de 400 ppm ca un agent antihidrolitic şi antioxidativ pentru unt şi, respectiv, ulei de seminţe de bumbac rafinat, în locul antioxidanţilor sintetici existenţi.

FARAG, R.S., EL-BAROTY, G.S. şi LATIF, A., Grasas y Aceites, 41, nr.3, mai-iun.1990, p.213.

M.M.

Tipul, capacitatea de albire şi stabilitatea la stocare a pigmenţilor din uleiul de halofit SOS-7. S-a studiat tipul de pigmenţi în uleiul brut extras din ulei de seminţe de halofit SOS-7 şi susceptibilitatea acestora de a fi îndepărtaţi prin diferite tipuri de absorbanţi. De asemenea, s-a investigat efectul stocării seminţelor înainte de extracţia uleiului asupra capacităţii de albire a uleiului rafinat. Rezultatele obţinute au indicat, că atît carotenoidele cît şi clorofila sînt principalele tipuri de pigmenţi din acest ulei şi că aceştia ar trebui să fie în mod eficient îndepărtaţi utilizîndu-se argila Tonsil N sau cărbune activat. Albirea cu aceşti doi adsorbanţi a determinat creşterea pronunţată a absorbţiei în ulei peste o lungime de undă de 300-340 nm, cu un maxim situat la 320 nm, ceea ce sugerează că această creştere poate fi atribuită descompunerii peroxizilor în timpul procesului de albire la aldehide conjugate. Sugestia respectivă a fost susţinută printr-o reducere remarcabilă a valorii de peroxid după albirea cu aceşti doi adsorbanţi de la 80 la 33 sau 34.

ZAHER, F.A. şi EL-NOMANY,H.M., Grasas y Aceites, 41, nr.3, mai-iun.1990, p.213.

M.M.

Chimia viorilor Stradivarius, respectiv lauda alchimiştilor. În cadrul cercetărilor efectuate în ultimii ani privind calităţile deosebite ale viorilor fabricate de lutierii din Cremona în secolele XVI-XVIII se prezintă succint rezultatele unui studiu interdisciplinar referitor la particularităţile acestor viori. Se propune caracterizarea calităţii sunetului viorilor prin compararea spectrului acustic, pentru o anumită notă intonată într-un anumit context. Se expun rezultatele studiilor comparative privind materialele lemnoase folosite, datele cunoscute privind metodele de tratare ale acestora - în principal tratamentul umed, care include procese de schimb ionic şi de fermentare microbiologică duc la schimbarea compoziţiei şi structurii lemnului, ceea ce, la rîndul său, duce la modificarea proprietăţilor elastice ale acestuia; studiul acestor procese s-a efectuat pe materiale similare folosind metode moderne de determinare. O atenţie deosebită s-a acordat studiul lacurilor cu care sînt acoperite viorile Stradivarius, dovedindu-se prin microscopie electronică şi spectroscopie de fluorescenţă cu raze X că aceste lacuri au un caracter compozit şi că la prepararea lor s-au folosit particule minerale, inclusiv de sticlă, extrem de fine. Caracteristicile acustice deosebite ale viorilor se explică prin proprietăţile de duritate şi elasticitate complexe ale plăcii de rezonanţă stratificate: lac-lemn-lac. Totodată se emite o ipoteză asupra însemnătăţii mari a proprietăţilor piezoelectrice ale particulelor minerale din lac, corelate cu posibilitatea de încărcare electrostatică a acestuia în timpul producerii sunetului, ceea ce ar avea o influenţă considerabilă asupra calităţii acestuia din urmă.

NAGYVARY, J., Magy.Kém.Lapja, 45, nr.6, iun.1990, p.242.

I.A.

Studii aprofundate de securitate pentru 147 de substanţe chimice. Statele organizaţiei pentru cooperare şi dezvoltare economică (OCDE) au selecţionat din cele 1338 de substanţe chimice, a căror producţie anuală în aceste ţări depăşeşte 1000 t/an, 147 substanţe pentru care studiile de securitate sistematice privind efectele asupra sănătăţii şi mediului au caracter prioritar. Se prevede că rezultatele acestor studii, care se efectuează în comun, cu sprijinul guvernelor şi al industriei chimice, vor putea fi evaluate pînă la sfîrşitul anului 1993, cînd se vor putea propune măsuri, care să reducă orice risc inacceptabil în folosirea acestor substanţe. În continuare se prevede studierea şi a altor substanţe chimice sub aspectul menţionat. Se indică modalităţile de colaborare în obţinerea datelor necesare studiului, precum şi adresa diviziei de produse chimice a OCDE de unde se pot obţine informaţii suplimentare.

xxx Travail & Sécurité, nr.7-8, iul.-aug.1990, p.441.

I.A.

Rezistenţa mănuşilor de protecţie faţă de solvenţii industriali. Rezultate obţinute cu diclormetan (clorură de metilen). Institutul naţional pentru securitate şi prevenirea accidentelor de muncă a reactualizat studiul privind rezistenţa mănuşilor de protecţie la solvenţi industriali. Protocolul de experimentare prevede încercări referitoare la permeabilitatea faţă de solventul studiat, încercări privind viteza de trecere a solventului prin pereţii mănuşii şi încercări de degradare a mănuşilor prin înmuiere în solvent. Pentru toate încercările prevăzute se indică metoda de lucru şi de cuantificare a rezultatelor. Au fost supuse studiului de rezistenţă, faţă de diclormetan, mănuşi fabricate de 12 firme din 8 tipuri de elastomeri, rezultatele fiind indicate în lucrare.

BARAT, F. şi MAHIEU, J.-C., Travail & Sécurité, nr.7-8, iul.-aug.1990, p.448.

I.A.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr.139, Sector VI, 77131, C.P. 12-202, telefon 37.25.93 sau 37.65.00 int. 148, cont virament 301.45.07.01., B.C. Română, Filiala Sector VI

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei.

SINTEZA - SOCIETATE PE ACŢIUNI

ORADEA - şos. Borşului nr. 35
Telefon : 991 - 40130
Telefax: 62224
Cont : 30.14.2.01.01. BC Oradea

Sinteza S.A. a rezultat din fuzionarea în anul 1969 a celor două unităţi chimice existente în Oradea , respectiv, fabrica chimică SINTEZA înfiinţată în 1905 şi Uzina de lacuri şi vopsele "TRANSILVANIA" înfiinţată în anul 1922.

La dimensiunile ei actuale, Sinteza S.A. este formată din următoarele divizii:

- Divizia de pesticide organofosforice tip dimethoat, malathion, ethion, colectori de flotaţie şi pentasulfură de fosfor . În cadrul acestei divizii se execută şi diverse formulări de pesticide din import.

  Mărci înregistrate : *Sinoratox, Carbetox, DEF 25, Cimexan, Trifluosin.*

- Divizia de lacuri şi vopsele pe bază de uleiuri vegetale, răşini sintetice, răşini emulsionabile cu apă şi diverse chituri.

  Mărci înregistrate: *Linoxin, Durol, Inol, Durax, Ideal, Deruginol, Sinvolal, Durolac, Rapidol, Hexol.*

- Divizia de pigmenţi anorganici pentru lacuri şi vopsele pentru industria materialelor de construcţii, pentru industria construcţiilor de maşini, materiale plastice, pentru uzul populaţiei în zugrăveli interioare şi exterioare.

- Divizia de produse de sinteză organică fină: farmaceutice şi uz alimentar (acid salicilic, acid benzoic, acid acetilsalicilic, benzoat de sodiu şi diverşi derivaţi ai acestora).

  Mărci înregistrate: *Conservant.*

- Divizia de ambalaje din hîrtie şi metal, butoaie din hîrtie de 22 – 180 l, cutii metalice pentru cosmetice tip "Nivea", cutii metalice pentru vopsele 1/1 – 25/1 l, doze spray şi litografiere de tablă.

- Divizia mecanoenergetică pentru diverse construcţii de piese de schimb şi utilaje.

REŢINEŢI

Produsele noastre sînt destinate consumului intern (fondul pieţii şi industriei) şi exportului. Din punct de vedere calitativ, acestea corespund cerinţelor standardelor internaţionale.

NU UITAŢI

SINTEZA –Societate pe acţiuni, stă la dispoziţia oricărui partener din ţară sau din străinătate.

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1992

LA PUBLICAŢIILE

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S. A.: Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector VI, telefon 37.65.00, int. 148 sau 37.25.93, cont virament:301.45.07.01 B.C. Română, Filiala sector VI.

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

1992 MAR 20

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

Abonnements par:
CHIMINFORM DATA S. A. ROUMANIE - BUCAREST, 139, Calea Plevnei, secteur VI, 77131, C.P. 12-202, compte de virament: 301.45.07.01 B.C.R., filiale secteur VI, côut d'un abonnement: 125 $ - REVISTA DE CHIMIE, et 60 $ - Materiale Plastice.

E 1446

10-12 ·91

REVISTA DE CHIMIE

București
România

oct - dec. 1991
vol. 42, pag. 481-604
Chem. Abs.:
RCBUAU 42 (10-12) 481-604 (1991)

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1992

LA PUBLICAŢIILE

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S. A.: Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector VI, telefon 37.65.00, int. 148 sau 37.25.93, cont virament:301.45.07.01 B.C. Română, Filiala sector VI.

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

Abonnements par:
CHIMINFORM DATA S. A. ROUMANIE - BUCAREST, 139, Calea Plevnei, secteur VI, 77131, C.P. 12-202, compte de virament: 301.45.07.01 B.C.R., filiale secteur VI, côut d'un abonnement: 125 $ - REVISTA DE CHIMIE, et 60 $ - Materiale Plastice.

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice
MINISTERUL ÎNVĂŢĂMÎNTULUI ŞI ŞTIINŢEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

oct - dec. 1991
vol. 42, pag. 481-604
Chem. Abs.:
RCBUAU 42 (10-12) 481-604 (1991)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte);

RADU ACATRINEI; EMILIAN ANGELESCU; VIRGILIU BĂNCILĂ; GHEORGHE BRANIŞTE; VIORICA DOBRESCU; MIRCEA GHEORGHIU; ADRIAN GRIGORESCU; EMIL GEORGESCU; IONEL HAIDUC; GRIGORE HARJA; VALERIU JINESCU; DUMITRU MARGHITA; LUCIAN MOŢIU; TEODOR MĂCEAN; ADRIAN MĂGUREANU; OLIVIU POPA; IOAN PREJMEREANU; MARIN RÂMNEANŢU; CORNEL TODIREANU; RODICA VÎLCU; RADU VLĂDEA; ION ZGÎIA; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

10–12

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

C. - A. COCIAŞU şi M. COROBEA
Efectele antientropice ale dezvoltării ingineriei chimice şi biochimice.I. 485

D. C. ANDREI şi C. ANDREI
Termodinamica miscibilităţii polimer-polimer 490

M. IOVU şi E. IONESCU
Bisnitrofenilarileteri 498

N. BONCIOCAT, M. BORDA, E. PAPADOPOL şi L. BACIU
Metodă şi electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii. IV. Determinarea concomitentă a conductivităţii electrice şi a conţinutului de solvent neapos în soluţii electrolitice cu amestecuri miscibile apă-solvent neapos 504

N. POPA, D. MARINESCU şi A. KRIZA
Ultrasonoliza sistemului bifazic clorură de Co(II)-apă-tetraclorură de carbon-2, 9 -dimetil-1, 10-fenantrolină 514

G.POPESCU, A.POPESCU, C. ENESCU, A.COSMA şi E. ANTON
Reducerea conţinutului de fier din saramura utilizată în instalaţiile industriale de electroliză 517

R. PODE, G. BURTICĂ, V. PODE şi A. IOVI
Studii asupra capacităţii de adsorbţie a ionului amoniu pe tuf vulcanic modificat chimic 521

L. FILIPESCU, C. BECHERESCU, G. VASILESCU şi M.POPESCU
Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate. V. Efectul micronutrienţilor asupra stabilităţii mecanice a granulelor de uree 524

I. NAGY, L. IONIŢĂ şi O. MUNTEAN
Cinetica absorbţiei oxizilor de azot în soluţii de uree 527

I. LINGVAY, R. GALASIU, I. GALASIU şi M.LUNGU
Studiul comportării electrochimice a ceramicii pe bază de SnO_2 în apă de mare 533

G. JINESCU şi M. RADU
Amestecarea sistemelor eterogene solid-lichid cu dispozitive mecanice rotative 536

D. BĂDICA, V. DUMITRU, P. VASILESCU şi H.CULEŢU
Estimarea proprietăţilor termodinamice ale amestecurilor cu ajutorul calculatorului personal 541

O. FLOAREA, M. MIHAI, M. MORARU, D. KOLIN şi M. ŞORA
Filtrarea. Modele fizice, condiţii de separare 553

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU, C. TACĂ şi M.ŞTEFĂNESCU
Calculul asamblărilor cu flanşe dreptunghiulare. II. Aplicaţii ale metodei de calcul 558

O. GEORGESCU, M. STOICA, S. DRĂGAN şi M.IONIŢĂ
Aspecte privind coroziunea la instalaţia de epurare biologică a apelor fenolice 565

D. R. STANCIU
Creşterea eficienţei comunicaţiilor prin vizualizare 570

M.FLORESCU
Preocupări academice pentru valorificarea resurselor naturale ale României în domeniul chimiei 573

Biotehnologie 580 • Cooperare-Dezvoltare 591 • Cronică 513, 569 • Documentare 592 • Informaţii tehnico-ştiinţifice 587 • Marketing-management 583 • Recenzii 489, 579

INHALT

C.-A.COCIAŞU, M.COROBEA
Die gegenentropischen Auswirkungen der Entwicklung des Chemie- und Biochemieengineerings 485

D.C.ANDREI, C.ANDREI
Thermodynamik der Mischbarkeit Polymer-Polymer 490

M.IOVU, E.IONESCU
Bisnitrophenyleter 498

N.BONCIOCAT, M.BORDA, E.PAPADOPOL, L.BACIU
Methode und Elektrodensumme zur Bestimmung der totalen Ionenkonzentrazion in Lösungen. IV. Gleichzeitige Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des Gehaltes an wasserfreiem Lösungsmittel in elektrolytischen Lösungen mit mischbaren Mischungen Wasser-wasserstoffreies Lösungsmittel 504

N.POPA, D.MARINESCU, A.KRIZA
Überschallanalyse des zweiphasichen systems Co(II) Chlorid-Wasser-Cohlenstofftetrachlorid-2,9 dimetyl 1,10 Phenanthrolin 514

G.POPESCU, A.POPESCU, C.ENESCU, A.COSMA, E.ANTON
Minderung des Eisengehalts aus der in den industriellen Elektrolyseanlagen angewandten Salzlake 517

R.PODE, G.BURTICĂ, V.PODE, A.IOVI
Studien betreffend die Absorbtionsfähigkeit des Ammoniumions auf chemisch modifiziertem wulkanischem Tuff 521

L.FILIPESCU, C.BECHERESCU, G.VASILESCU, M.POPESCU
Die mechanische Beständigkeit der granulatformigen Düngemitteln. V. Auswirkung der Mikronitrienten auf die mechanische Stabilität der Harnstoffgranulate 524

I.NAGY, L.IONIŢĂ, O.MUNTEAN
Die Kinetik der Absorbtion der Sicksoffoxyde in Harnstofflösungen 527

I.LINGVAY, R.GALASIU, I.GALASIU, M.LUNGU
Sudium des elektrochemischen Verhaltens der Karamik aus SnO_2 in Meereswasser 533

G.JINESCU, M.RADU
Mischung der Halogenen fest-flussigen Systemen mit rotativen mechanischen Vorrichtungen 536

D.BĂDICA, V.DUMITRU, P.VASILESCU, H.CULEŢU
Abschätzung der Thermodynamischen Eigenschaften der Mischungen mit Hilfe des persönlichen Rechners 541

O.FLOAREA, M.MIHAI, M.MORARU, D.KOHN, M.ŞORA
Die Filtrierung.Physische Modelle, Operationsbedingungen 553

V.V.JINESCU, M.PĂUNESCU, C.TACĂ, M.ŞTEFĂNESCU
Berechnung der Aufstellungen mit rechteckigem Flansch. 11. Anwendungen der Rechenmethode 558

SOMMAIRE

C. - A.COCIAŞU, M.COROBEA
Effets antientropiques du développement de l'ingénierie chimique et biochimique 485

D.C.ANDREI, C.ANDREI
Thermodinamique de la miscibilité polymère-polymère 490

M.IOVU, E.IONESCU
Bisnitrophenylaryl éthers 498

N.BONCIOCAT, M.BORDA, E.PAPADOPOL, L.BACIU
Méthode et électrode-somme pour la détermination de la concentration totale d'ions libres des solutions.IV.Détermination concomitante de la conductibilité électrique et du contenu de solvent non-aqueux en solutions électrolytiques à mélanges eau-solvent non-acqueux 504

N.POPA, D.MARINESCU, A.KRIZA
Ultrasonolyse du système diphasique. Chlorure de Co(11)-eau-tétrachlorure de carbone-diméthyle 1, 10-phénanthrolyne 514

G.POPESCU, A.POPESCU, C.ENESCU, A.COSMA, E.ANTON
Reduction du contenu de fer de la saumure utilisée dans les installations industrielles d'électrolyse 517

R.PODE, G.BURTICĂ, V.PODE, A.IOVI
Etudes concernant la capacité d'absorbtion de l'ion d'ammonium sur tuf vulcanique modifié chimiquement 521

L.FILIPESCU, C.BECHERESCU, G.VASILESCU, M.POPESCU
Résistance mécaniques des engrais granulés.V.Effets des granules d'urée 524

I.NAGY, L.IONIŢĂ, O.MUNTEAN
Cinétique de l'absorbtion des oxydes d'azote en solutions d'urée 527

I.LINGVAY, R.GALASIU, I.GALASIU, M.LUNGU
Etude du comportément électrochimique de la céramique à base de $Sn O_2$ en eau de mer 533

G.JINESCU, M.RADU
Mélangeage des systèmes hétérogènes solide-liquide à dispositifs mécaniques rotatifs 536

D.BĂDICA, V.DUMITRU, P.VASILESCU, M.CULEŢU
Evaluation des propriétés thérmodinamiques des mélanges à l'aide du calculateur 541

O.FLOREA, M.MIHAI, M.MORARU, D.KOHN, M.SORA
Filtration. Modèles physiques, conditions d'opération 553

V.V.JINESCU, M.PĂUNESCU, C.TACĂ, M.ŞTEFĂNESCU
Calcul des assemblages par brides rectangulaires.11.Application de la méthode de calcul 558

O.GEORGESCU, M.STOICA, S.DRĂGAN, M.IONETE
Aspekte der Korrosion in der Anlage zur biologischen Reinigung der Phenolabwässer 565

D.R.STANCIU
Erhöhung der Effektivitat der Verbindungen durch Visualgestattung 570

M.FLORESCU
Akademische Bestrebungen zur Auswertung des Naturscätze Rumäniens in Bereich der Chemie 573

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

O.GEORGESCU, M.STOICA, S.DRĂGAN, M.IONETE
Aspects de corrosion à l'installation d'épuration biologique des eaux phénoliques 565

D.R.STANCIU
Croissance de l'efficience des communications par visualisation 570

M.FLORESCU
Préocupations académiques pour la valorisation des ressources naturelles de la Roumanie, au domaine de la chimie 573

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

CONTENTS

C.A.COCIAŞU, M.COROBEA
Antientropic Effects of the Chemical and Biochemical Engineering Development 485

D.C.ANDREI, C.ANDREI
Polymer-Polymer Miscibility Thermodynamics 490

M.IOVU, E.IONESCU
Bis-Nitrophenylaryl Ethers 498

N.BONGIOCAT, M.BORDA, E.PAPADOPOL, L.BACIU
Method and Electrode-Sum Used for Determining the Total Free Ions Concentration in Solutions.IV.Simultaneous Determination of the Electric Conductivity and non-Aqueous Solvent Content in the Electrolytic Solutions Containing Miscible Water-non-Aqueous Solvent Mixtures 504

N.POPA, D.MARINESCU, A.KRIZA
Diphaze System Ultrasonolysis.Co Chloride (II)-Water-Carbon Tetrachloride-2, 9 Dimethyl, 10-Phenanthrolyn 514

G.POPESCU, A.POPESCU, C.ENESCU, A.COSMA, E.ANTON
Reduction of the Iron Content in the Brine Employed by the Industrial Electrolysis Plants 517

СОДЕРЖАНИЕ

К.А. КОЧИАШУ, Н. КОРОБИЯ
Антиэнтропические эффекты развития химической и биохимической инженерии. 485

Д.К. АНДРЕ , К. АНДРЕ
Термодинамика смешиваемости полимер - полимер. 490

М. ИОВУ, Э. ИОНЕСКУ
Бицнитрофениларил эфиры. 498

Н. БОНЧОКАТ, М. БОРДА Э. ПАПАДОПОЛЬ, Л. БАЧУ
Метод и электрод - сумма для определения общей концентрации свободных ионов в растворах. IV.Одновременное определение электропроводности и содержания неводного растворителия в растворах электролитов со смешивающимися средами вода - неводный растворитель. 504

Н. ПОПА, Д. МАРИНЕСКУ, А. КРИЗА
Ультрасонолиз двухфазной системы Хлорид - Co(II) - вода - четырёххлористый углерод -2,9 -диметил - I,IO - фенантролин. 514

Г. ПОПЕСКУ, А. ПОПЕСКУ, К. ЭНЕСКУ, А. КОСМА, Э. АНТОН
Снижение содержания железа в рассоле используемом в промышленных установках злектролиза. 517

R.PODE, G.BURTICĂ, V.PODE, A.IOVI
Studies Concerning the Ammonium Ion Adsorption Capacity on Chemically Modified Volcanic Tuff 521

L.FILIPESCU, C.BECHERESCU, G.VASILESCU, M.POPESCU
Granular Fertilizers Mechanical Strength.V.Micronutrients Effect on the Urea Granules Mechanical Stability 524

I.NAGY, L.IONIŢĂ, O.MUNTEAN
Kinetics of Nitrogen Oxides Adsorption in Urea Solutions 527

I.LINGVAY, R.GALASIU, I. GALASIU, M.LUNGU
Study on the SnO_2 Based Ceramic Electrochemical Behaviour in Sea Water 533

G.JINESCU, M.RADU
Mixing Heterogeneous Solid-Liquid Systems with Mechanical Rotating Devices 536

D.BĂDICA, V.DUMITRU, P.VASILESCU, H.CULETU
Estimation of the Mixtures Thermodynamic Properties by Personal Computer 541

O.FLOAREA, M.MIHAI, M.MORARU, D.KOHN, M.SORA
Filtration.Physical Models and Operating Conditions 553

V.V.JINESCU, M.PĂUNESCU, C.TACA, M.ŞTEFĂNESCU
Rectangular Flanges Assembly Calculation.II.Calculating Method Applications 558

O.GEORGESCU, M.STOICA, S.DRĂGAN, M.IONETE
Corrosion Aspects in the Phenolic Waters Biological Treatment Unit 565

D.R.STANCIU
Communication Efficiency Increase by Visualization 570

M.FLORESCU
Academic preoccupations for a higher turning to good value of the Romanian resources in the field of chemistry 573

Р. ПОДЕ, Г. БУРТИКЭ, В. ПОДЕ, А. ИОВИ
Изучение способности адсорбции иона аммония химически модифицированным вулканическим туфом. 521

Л. ФИЛИПЕСКУ, К. БЕКЕРЕСКУ, К. ВАСИЛЕСКУ, М. ПОПЕСКУ
Механическое сопротивление гранулированных удобрений. V. Влияние микроэлементов на механическую устойчивость гранул мочевины. 524

И. НАГЬ, Л. ИОНИЦЭ, О. МУНТЯНУ
Кинетика абсорбции окислов азота растворами мочевины. 527

И. ЛИНГВАИ, Р. ГАЛАСИУ, И. ГАЛАСИУ, М. ЛУНГУ
Изучение электрохимического поведения керамики на основе $Sn O_2$ в морской воде 533

Г. ЖИНЕСКУ, М. РАДУ
Перемешивание гетерогенных систем твёрдое тело жидкость при помощи ротативных механических приспособлений. 536

Д. БЭИКЭ, В. ДУМИТРУ, Ф. ВАСИЛЕСКУ, М. КУЛЕТУ
Оценка термодинамических свойств при помощи персонального компьютера. 541

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЭ, Р. МОРАРУ, Д. КОН, М. ШОРА
Фильтрование. Физические модели условия оперирования 553

В.В. ЖИНЕСКУ, М. ПЭУНЕСКУ, К. ТАКЭ, М. ЩТЕФЭНЕСКУ
Расчёт соединений на прямоугольных и применение метода расчёта. 558

О. ДЖОРДЖЕСКУ, М. СТОИКА, Н. ДРЭГАН, М. ИОНЕТЕ
Аспекты коррозии на установке биологической очистки фенольных вод. 565

Д.Р. СТАНЧУ
Увеличение эффективности коммуникаций путём визуализации. 570

М. ФЛОРЕСКУ
Академические заботы освоения природных ресурсов Румынии в области химии. 573

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 2–202, România.

Жвлающие вступить в перыписку авторами могут обртиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 2–202, România.

CORNELIU-ANTON COCIAŞU
MIHAI COROBEA

Efectele antientropice ale dezvoltării ingineriei chimice şi biochimice. I.

C.Z.: 66:577.1

The first, introductory part of the paper makes some general reference to the entropy as a law of disorder in the universe and to the biosystems entropy based, mainly, on Prigogine's theory.

В первой вступительной части работы даются соображения общего порядка относитель но энтропии как закона беспорядка во вселенной и относительно энтропии биосистем, основаной в принципе на теории Пригожина.

Epuizarea accelerată a rezervelor de materii prime şi de energii primare (minereuri cu conţinut ridicat în produs util, petrol, gaze naturale etc.), lipsa de alimente şi de apă pe o mare suprafaţă a Terrei, poluarea mediului înconjurător, cu grave implicaţii asupra calităţii vieţii etc., nu exprimă decît gradul dezvoltării entropice a unor scenarii cu o concepţie tehnologică depăşită sau, cu alte cuvinte, o criză de tehnologii.

Produsele industriei chimice constituie materiile prime, intermediarii şi produsele finite pentru celelalte sectoare de activitate ale societăţii [1]. Chimia contribuie în mod determinant la dezvoltarea tehnologiilor de vîrf [2]. Trebuie precizat că această ramură directoare a economiei oricărei ţări contribuie, în egală măsură, la consumul excesiv de materii prime, de apă, combustibili primari şi de energie, cu repercursiuni negative asupra creşterii entropice, respectiv de dezordine, de crize economice şi de tehnologii.

Ca şi în alte ramuri de vîrf, şi în industria chimică, cu excepţia chimiei fizice şi a fizicii chimice, s-au neglijat multă vreme ştiinţele şi tehnologiile de frontieră. Astfel, biochimia şi biotehnologia, care sînt discipline de avangardă ale industriei chimice, au fost ignorate timp îndelungat. Acest fapt demonstrează, încă, lipsa de înţelegere a unor chimişti, care au considerat că studiul proceselor complexe din organismele vii este numai un "fief" al biologilor [3].

Chim.CORNELIU ANTON COCIAŞU, Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice, Bucureşti
Ing.MIHAI COROBEA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectări pentru Industria Chimică, Bucureşti.

Entropia

Principiul lui Carnot (1824) postulează că un sistem nu poate transforma căldura în lucru mecanic decît dacă se află în contact cu două surse de căldură la temperaturi diferite, o sursă cu o temperatură mai ridicată, care cedează căldură sursei cu temperatură mai joasă. Clausius (1850) a ajuns la concluzia că postulatul lui Carnot reprezintă ceea ce cunoaştem sub numele de principiul al doilea al termodinamicii şi care, în decursul anilor, a fost formulat sub diverse enunţuri [4]. Cel de-al doilea principiu al termodinamicii introduce principiul de entropie (din grecescul entropos, care înseamnă evoluţie, întoarcere) şi este o mărime de stare ce arată sensul evoluţiei unui proces termodinamic oarecare [5,6]. Entropia a apărut, iniţial, ca urmare a unei teorii abstracte, care arată că într-un sistem, în afară de energia internă, mai există o mărime cu tendinţa de a se reîntoarce la valoarea iniţială dacă sistemul este reversibil.

Principiul lui Carnot (de necreare de negentropie) se poate reformula astfel: pentru un sistem care efectuează o transformare ciclică, variaţia totală de entropie este egală cu zero, în cazul unei transformări reversibile, sau mai mică, pentru o transformare ireversibilă:

$$dS = \frac{dT}{Q} \geq 0 \qquad (1)$$

unde semnul (=) reprezintă o transformare reversibilă, iar semnul (≥), o transformare ireversibilă.

Entropia unui sistem creşte dacă acesta primeşte

căldură, $dQ > 0$ (pozitiv) şi se micşorează cînd $dQ < 0$ (negativ) dacă cedează căldură. Entropia S este o măsură cantitativă a dezordinii atomilor într-un corp dat [7].

Pentru un sistem care schimbă energie şi substanţă cu mediul, variaţia entropiei dS într-un interval de timp dt se poate descompune în suma a două contribuţii:

$$dS = d_eS + d_iS \qquad (2)$$

în care:

d_eS este variaţia schimbului de energie şi materie cu mediul;

d_i - producerea de entropie în interiorul sistemului datorită proceselor inerent ireversibile.

Într-un sistem izolat, schimbul de căldură şi de alte forme de energie cu mediul exterior este nul ($d_eS = 0$), iar la echilibrul termodinamic $d_iS = 0$. În cazul sistemelor deschise, atunci cînd evoluţia sistemului duce la apariţia de structuri ordonate (macromolecule în cazul biosistemelor), acesta evoluează cu $dS < 0$ pînă la atingerea unui regim staţionar $dS = 0$. Cum, întotdeauna, $d_iS = 0$, rezultă că şi în regim staţionar $d_eS < 0$, sau, altfel spus, sistemul primeşte energie negativă din mediul exterior.

Evoluţia unui sistem fizic izolat într-o transformare reală nu se face în orice sens, ci numai în sensul creşterii entropiei lui într-un sens preferenţial.

Procesele fizico-chimice sînt ireversibile cînd au loc într-un singur sens şi reversibile cînd au loc în ambele sensuri.

Sistemele izolate primesc energie şi materie în circuit închis sau parţial închis. Aceste sisteme sînt reprezentate, de exemplu, de maşinile termice şi, respectiv, de utilizarea preferenţială a resurselor de materii prime şi de energii primare fosile. Trebuie făcută precizarea, după unii autori, avîndu-se în vedere originea biologică a cărbunilor de pămînt rezultaţi prin carbonizarea lentă a unor materiale lignocelulozice (lemnoase), a metanului format prin fermentaţia anaerobă a unui material organic sau saprolitică, în cazul petrolului, că acestea provin, de fapt, din biosisteme [8,9].

Datorită schimbului de energie cu mediul înconjurător, biosistemele sînt, din punct de vedere energetic, sisteme deschise, antientropice [1].

Entropia universului sau a unei structuri izolate creşte permanent şi ireversibil pînă atinge un maxim. Entropia aplicată global la scara unui univers închis, izolat, nu este conservativă şi presupune existenţa unei entropii iniţiale scăzute, care creşte în timp, pînă atinge o entropie maximă şi, totodată, starea de echilibru termic. Cu alte cuvinte, entropia se consideră ca o măsură a evoluţiei şi este asociată cu săgeata (scurgerea) timpului. După Boltzmann şi şcoala de la Bruxelles a lui Prigogine, laureat al Premiului Nobel pentru chimie în anul 1977, care are contribuţii remarcabile în domeniul termodinamicii, entropia este o măsură a dezordinii, a haosului. În natură ordinea tinde în permanenţă să se transforme în dezordine. Dezordinea devine tot mai mare, universul tinde spre haos, se îndreaptă către un maxim şi, deci, este normal ca entropia să măsoare gradul de dezordine. Dacă se consideră, ipotetic, că universul este un sistem închis, izolat, după cum s-a arătat, el va cunoaşte, în final, o dispariţie termică. Din expresia (1) se vede că entropia creşte monoton către maximul ei, fără scăderi temporare pe ansamblul sistemului izolat.

Entropia biosistemelor

De mai multe decenii se observă o apropiere între termodinamică şi biologie. În această comuniune, entropia ocupă, în prezent, un loc prioritar în elucidarea proceselor deschise.

Principiile termodinamicii clasice sau de la echilibru sînt proprii numai sistemelor închise, în care are loc schimb de materie cu mediul înconjurător. Analiza sistemelor închise nu pune probleme deosebite, dar problema se complică atunci cînd se analizează schimburile energetice dintr-un biosistem, de exemplu dintr-o celulă vie intactă [9]. Biosistemele se caracterizează printr-o organizare morfologică şi dinamică şi anume, prin aceea, că sînt sisteme termodinamice deschise, eterogene, de reacţii chimice consecutive, cu schimb continuu de substanţă între acestea şi mediul înconjurător din apropierea lor, care se poate considera ca un substrat activ celular. Schimbul de substanţă între biosistem şi mediul înconjurător este dificil de interpretat fără o fundamentare fizico-chimică riguroasă a proceselor evoluţiei sale [10,11]. Comparativ cu sistemele chimice, biosistemele se deosebesc prin: menţinerea proprietăţilor în jurul unor valori medii care împiedică difuziunea şi disiparea prin interacţiunile cu mediul; ca sisteme deschise, ele nu sînt niciodată în echilibru; mediul este absolut necesar biosistemelor, nu numai ca sursă de energie liberă, dar şi ca sursă de materie primă; ca sisteme deschise, ele îşi datorează existenţa funcţionării unor circuite informaţionale, a căror pondere variază în funcţie atît de gradul de organizare a componentelor, cît şi de complexitatea lor [12]. În sistemele chimice sînt permise, în plus, anumite transformări calitative, în timp ce în sistemele închise se stabileşte, în final, un echilibru în care anumite valori ale concentraţiilor fluxurilor chimice se anulează [9].

Biosistemele îşi creează şi menţin ordinea lor fundamentală pe seama mediului în care introduc dezordinea şi întîmplarea. Mecanismul prin care un biosistem se menţine staţionar la un nivel destul de redus de entropie constă, în principiu, din "absorbţia" continuă a ordinii din mediul său înconjurător [13], respectiv de negentropie (entropie negativă) [7]. Altfel spus, biosistemele manifestă pe tot parcursul existenţei lor un caracter antientropic [14], respectiv ele se hrănesc cu entropie negativă şi se "eliberează" de entropia pe care nu pot să nu o producă atîta timp

cît supravieţuiesc. Biosistemele nu se găsesc niciodată în echilibru. Un biosistem, la un moment dat, se poate afla într-o stare staţionară, în care viteza de aport de materie este egală cu viteza de furnizare de materie. În această stare staţionară concentraţia tuturor componentelor biosistemului, de exemplu o celulă, inclusiv ATP, rămîne constantă şi, deci, viteza de formare a unui component este egală cu viteza de utilizare a acestuia [9]. Acest lucru arată că, indiferent de calea de pătrundere a energiei în biosistem, în condiţii prielnice,aceasta este utilizată cu pierderi minime şi fără consumuri suplimentare. După Rosen principiul optimalităţii se găseşte la baza alcătuirii celei mai potrivite a biosistemelor în dependenţă cu energia absorbită şi acumulată [15]. Biosistemele nu fac excepţie şi se supun legilor termodinamice. Ele nu pot consuma sau epuiza energia, dar o pot transforma dintr-o formă de energie în alta. Biosistemele absorb din mediul ambiant o formă de energie, care le este utilă în anumite condiţii de temperatură şi presiune, în care trăiesc, pentru ca apoi, să restituie mediului o cantitate echivalentă de energie sub o altă formă, care le este mai puţin utilă. Forma utilă pe care biosistemele o absorb din mediu este energia liberă, care se transformă, la temperatură şi presiune scăzute, în lucru mecanic [9], deoarece sînt departe de condiţia stării de echilibru. După cum a arătat Mizunoya, procesele metabolice determină eficacitatea acestor cicluri din punct de vedere energetic [16]. Tipul cel mai util de energie cedat de biosisteme mediului este căldura sau altă formă de energie care se împrăştie imediat în mediu şi îi măreşte dezordinea sau entropia totală [7,9].

Prigogine şi Viam admit că procesul de creştere a biosistemelor are loc continuu şi tinde spre o anumită stare staţionară, în timp ce viteza de creştere a entropiei se micşorează continuu, astfel ca în starea finală să atingă o valoare minimă. Un biosistem îşi poate menţine structura extrem de ordonată prin absorbţie de energie joasă din mediul înconjurător pentru a compensa degradarea entropică, pe care o suferă în permanenţă [13] la temperatură constantă [9].

Biosistemele au capacitatea de a prelucra eficient energia şi materia, depăşind cu mult cele mai perfecţionate maşini realizate de om, în ceea ce priveşte eficienţa transformării energiei primite în lucru efectuat. Nu s-a realizat, încă, o maşină totală care să poată transforma izoterm energia chimică în lucru mecanic de tipul celei ce are loc la contracţia musculară [9,17].

După Proops, pe măsură ce un sistem se saturează, el se îndepărtează de starea de echilibru [18]. Drăgănescu presupune că creşterea ordinii prin biosisteme are loc pe măsura unui consum de materie disponibilă din mediu, şi cînd aceasta se epuizează ordinea biosistemului şi a construcţiilor lui nu se mai poate menţine şi, în cele din urmă, legea entropiei, înţeleasă sub forma creşterii dezordinii, îşi spune cuvîntul.

Un biosistem, după Prigogine, nu este o anomalie termodinamică, ci reprezintă o urmare firească a evoluţiei îndelungate a unor sisteme chimice numite sisteme adaptive. Se consideră că un sistem deschis se află într-o stare continuă de neechilibru, în care componenta internă a creşterii este egală şi de semn opus faţă de componenta externă a acestei creşteri. Ca urmare, creşterea se anulează. Prigogine a arătat că, în aceste condiţii, cînd sistemul se apropie de starea de echilibru, producerea de entropie pe unitatea de timp tinde către o valoare minimă comparabilă cu condiţiile la limită, la care este supus sistemul. După această teorie de producere a entropiei minime, starea care prezintă cea mai mică producere de entropie este stabilă. Se deduce că sistemele izolate au stări de echilibru cu energie maximă, în timp ce sistemele închise au energie liberă minimă. Sistemele deschise aproape de echilibru ating stări staţionare de neechilibru caracterizate atît printr-o viaţă minimă de producere de entropie, cît şi prin faptul că tind spre stări de lucruri mecanice minime. După Proops, acest lucru este important în ceea ce priveşte specificitatea termodinamică a proceselor de maturaţie în biosisteme şi ecosisteme [18].

În anul 1971, Glansdorff şi Prigogine au formulat un principiu general de evoluţie a unui sistem fizic. Cei doi autori, pe lîngă principiul general al evoluţiei, au propus o nouă termodinamică în care sistemele reale sînt neliniare [20]. Acest lucru se explică prin faptul că sistemul are două stări care pot deveni stări departe de echilibrul termodinamic, în loc de o stare posibilă. Cu alte cuvinte, fluxurile au valori diferite de zero, determinate de valoarea forţelor presupuse fixe [21].

În condiţiile echilibrului termodinamic pot apărea structuri ordonate, cum sînt cristalele, care după principiul de ordine a lui Boltzmann arată dacă moleculele unui sistem aleg starea de agregare solidă, lichidă sau gazoasă. Acest principiu stă la baza legilor care arată dacă două lichide sînt miscibile [20], dar nu pot explica structurile biologice şi nici procesele care însoţesc anumite reacţii chimice extrem de particulare [18].

În anul 1945, Prigogine a arătat că "viteza de creştere a entropiei trebuie să fie minimă" [20], iar în anul 1979, împreună cu Nicols, a enunţat următorul principiu: "de la sistemele disipative, la ordine prin fluctuaţie" [19]. Biosistemele şi, implicit, procesele chimice care au loc în ele sînt disipative, adică ele preiau energia şi masa de repaus sub o anumită formă, căldură, respectiv moleculele chimice din mediu şi le elimină sub altă formă, care le permite menţinerea structurii ordonate, care le este caracteristică, printr-o micşorare de entropie faţă de starea de echilibru termodinamic. Deci sistemele disipative fac să crească mai repede entropia mediului.

Multe reacţii chimice cu producere de autoorganizări chiar vizibile cu ochiul liber prezintă efecte similare cu cele menţionate. O asemenea reacţie descoperită de Belusov şi Zabotinsky în anul 1958 şi cunoscută sub numele de bifurcaţia sistemelor Belusov-Zabotinsky, are loc la oxidarea unei substanţe

organice în mediu acid, de exemplu acid citric sau alţi acizi de către ioni de tip bromat (BrO_3^-), în prezenţa unui catalizator de tip redox, ca Ce^{3+}/Ce^{4+} sau altul. O astfel de reacţie oscilează în timp şi produce, într-o eprubetă, spontan, inele concentrice sau sub formă de spirală, cînd au loc în strat subţire [20]. Alte date în legătură cu aceste fenomene de bifurcaţie în sistemul Belusov-Zabotinsky se găsesc în lucrările [22–24]. Fenomenele respective au loc în condiţii mai îndepărtate de echilibrul termodinamic şi se menţin cînd există, cel puţin, schimb de energie cu exteriorul sub forma unei emisii de energie.

Procesele ireversibile esenţiale pentru structurile disipative sînt reprezentate de fenomenele de difuziune şi reacţiile chimice. Prin difuziune se poate introduce materie în structurile disipative, care, la rîndul lor, se elimină tot prin difuziune. Reacţiile chimice produc transformări în interiorul sistemului.

Entropia negativă nu se introduce din afară, ci apare în sistem, depinzînd de acesta, în anumite condiţii, cînd primeşte energie şi materie din afară. Entropia negativă se obţine pe seama creşterii entropiei mediului.

Sistemul global-mediul plus sistemul-dacă este izolat se supune legii a doua a termodinamicii şi entropia sa trebuie să crească. Se deduce că o scădere a entropiei în unele părţi ale sale să ducă, implicit, la o creştere şi mai mare a entropiei în celelalte părţi.

Prigogine a arătat că, în cazul depărtării liniare de echilibru, entropia produsă de procesele de difuziune şi de reacţii chimice se supune unor restricţii. Cu cît ne îndepărtăm mai mult de echilibrul termodinamic nu se mai aplică regimul liniar, iar relaţiile dintre mărimile sistemului devin neliniare.

Departe de starea de echilibru entropia poate suferi transformări de la starea de dezordine, de haos, la starea de ordine.

Nu toţi autorii au ajuns la un consens în legătură cu interpretarea entropiei ca un principiu al creşterii dezordinii. Tonnelat a arătat că este necesar să se examineze dacă o creştere a entropiei este asociată cu o creştere a dezordinii [25]. Chiar Boltzmann a afirmat că un sistem tinde, în mod natural, către o stare dezordonată, deoarece acestea sînt mai numeroase decît stările ordonate. Tot Tonnelat a precizat că noţiunea de ordine este destul de subiectivă. Trebuie arătat că, de fapt, Boltzmann a aplicat noţiunea riguroasă a dezordinii, pe care a înţeles-o la nivel molecular pentru sistemele de particule în interacţiune slabă. În aceste cazuri dezordinea moleculei a fost legată în mod riguros de entropie, care cresc împreună. În alte cazuri, ar fi posibil ca legătura dintre dezordinea moleculară şi entropie să fie redefinită şi să se apeleze la o nouă termodinamică, care să lucreze cu alte noţiuni decît de entropie. După Prigogine, asemenea cazuri ar putea fi puse în evidenţă în multe procese, care se petrec la scară cosmică [20]. Fără a infirma principiul al doilea al termodinamicii, teoria lui Prigogine tratează fenomenul în structuri disipative la depărtare de echilibrul termodinamic, cînd poate apărea o "ordine prin fluctuaţie". Prigogine şi şcoala sa au demonstrat posibilitatea construirii unor structuri care îşi menţin entropia la un nivel, în loc să crească. În timpul existenţei structurii disipative, inclusiv în perioada ei de constituire, se consumă ceva din mediul exterior, dar entropia mediului creşte întotdeauna. Aceasta creşte pe seama procesului natural de a tinde către echilibrul termodinamic, cît şi pe seama interacţiunii cu structura disipativă. Entropia negativă în structura dispativă se obţine pe seama unei creşteri de entropie în mediul înconjurător, care este forţat să-şi grăbească trecerea de la entropie joasă la entropie înaltă [26]. Trebuie să se presupună că o structură disipativă nu este absolut antientropică, deoarece ea nu se poate opune legii entropiei în mod absolut. Ea este numai aparent antientropică.

Teoria sistemelor neliniare îşi găseşte o largă aplicare în domeniul biologiei, biochimiei, biotehnologiei şi medicinii, în studiul structurilor disipative, antientropice, la nivelul structurilor vii, sediul a numeroase fenomene de cooperare sinergică, care, pînă în prezent, nu au putut fi descrise complet şi corect prin modele liniare [12].

Materia vie îşi menţine nivelul de entropie prin activitatea continuă de a sorta în permanenţă, deşi organismul individual nu rezistă pînă la urmă legii entropiei. Nu este greşit să afirmăm că viaţa se caracterizează prin lupta împotriva degradării entropice a materiei [26].

Bibliografie

1. COROBEA, M., FLOREA, M. şi COCIAŞU, C., Al treilea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1988.
2. COROBEA, M., Rev.Chim.(Bucureşti), 38, nr.7, 1987. p.620.
3. SIMIONESCU, I.C şi GRIGORAŞ, M., "Poliacetilene", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.
4. PETRESCU, S. şi PETRESCU, V., "Principiile termodinamicii", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1983.
5. JINESCU, V., Rev.Chim.(Bucureşti), 38, nr.6, 1988, p.462.
6. DELEANU, T., Rev.Chim.(Bucureşti), 38, nr.4, 1988, p.322.
7. KASTLER, A., "Această stranie materie", Ed.Politică, Bucureşti, 1982, p.229.
8. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), 39, nr.5, p.461; idem.39, nr.6, 1988, p.556.
9. LEHNINGER, A.L., "Biochimie", I, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1987.
10. MURGULESCU, I. şi VÎLCU, R., "Introducere în chimia fizică', 3, Termodinamică", Ed.Academiei R.S.România, Bucureşti, 1982.
11. CRISTEA, A., TOMA, E. şi OLINESCU, R., "Procese bioenergetice şi oxidoreducerea enzimatică", Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1973.
12. NICU, M.D., "Biotehnologia şi bioingineria". Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1988.
13. SCHRÖDINGER, E., "Ce este viaţa? Spirit şi materie", Ed.Politică, Bucureşti, 1980, p.89.
14. RABEGA, M. şi RABEGA, C., "Biochimia", Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979.
15. SORAN, N.N. şi ŞERBAN, M.E., "Bioeconomia - o nouă ştiinţă de graniţă", Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică. Bucureşti, 1988.
16. VÎLCU, R. şi DOBRESCU, A., "Termodinamica proceselor ireversibile", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1980.
17. SZENT-GYÖRGYI, A., "Bioenergetica", Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1962.

18. MARCUS, S., "Provocarea ştiinţei", Ed.Politică, Bucureşti, 1988.
19. DRĂGĂNESCU, M., "Revoluţiile industriale în istoria societăţii", Ed.Politică, Bucureşti, 1981, p.235.
20. PRIGOGINE, J., La recherche, iun.1972, p.374.
21. PRIGOGINE, J. şi STENGER, I., "Noua alianţă. Metamorfoza ştiinţei", Ed.Politică, Bucureşti, 1984.
22. GASPAR, V. şi GALAMBOSI,P.,J.Phys.Chem.90, nr.10, 1986, p.2222.
23. RASTOGI, R.P. şi MISRA, G.P., J.Phys.Chem.91, nr.11, 1987, p.3007.
24. MASEIKO, J., ALAMGIRA, M. şi EPSTEIN, J.R., Physica D(Amsterdam), 19, D, nr.1, 1986, p.153.
25. TONNELAT, T.J., La Recherche, iun.1979, p.614.
26. GEORGESCU-ROEGEN, N., "Legile entropiei şi procesele economice", Ed.Politică, Bucureşti, 1980.

Intrat în redacţie: 30.VII.1991

recenzii

x x x Struktur und Bindung Atome und Molekule. **Structură şi legătură atomi şi molecule.** VEB Deutscher Verlag fü. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1989, 252 pag.

Volumul se înscrie în seria manualelor pentru studiul chimiei în învăţământul universitar din RDG, fiind elaborat pe baza unei îndelungate experienţe didactice şi ştiinţifice de către un colectiv de 16 autori. El a fost folosit cu succes în predarea acestei discipline de-a lungul mai multor ani.

Cartea îşi propune să aprofundeze înţelegerea arhitecturii moleculare înlesnind astfel explicarea proprietăţilor rezultante. Moleculele conţin, în primă aproximaţie, nucleе atomice şi electroni. Deoarece electronii sînt microobiecte, comportarea lor nu poate fi descrisă cu ajutorul legilor fizicii clasice, ci numai cu ajutorul mecanicii cuantice. De aceea, chimistul trebuie să cunoască fundamentele mecanicii cuantice ca şi concluziile ce pot fi trase pe baza ei, fără a stăpîni aparatul matematic al acestei teorii. Deoarece la molecule, ale căror proprietăţi şi comportări interesează pe chimist, utilizarea mecanicii cuantice este foarte complicată, sînt necesare, mai întîi, descifrarea şi înţelegerea celui mai simplu dintre atomi şi anume a atomului de hidrogen. Abia după aceea se poate trece la tratarea atomilor cu mai mulţi electroni, înainte de a aborda problemele legate de aplicarea mecanicii cuantice la molecule. Tratarea teoretică a moleculelor este necesară pentru a deduce şi înţelege anumite proprietăţi moleculare.

Cu toate acestea, în volum sînt redate şi reprezentările clasice asupra legăturii chimice. Larga utilizare încă şi astăzi în chimie a acestor modele este necesară cu toate că şi ele trebuiesc revăzute din punct de vedere cuantic pentru a înlătura reprezentări şi concluzii eronate.

Cartea este împărţită în 11 capitole (care se termină fiecare cu întrebări de control şi o anexă care se referă pe rînd la construcţia atomară a substanţelor): structura atomului, atomul de hidrogen, atomii cu mai mulţi electroni, sistemul periodic al elementelor, molecule şi proprietăţile lor, reprezentări necuantice asupra legăturii chimice, mecanica cuantică a moleculei, teoria orbitalilor moleculari, teoria structurilor de valenţă şi teoria cîmpului liganzilor. În anexă sînt redate mai multe tabele de interes pentru probleme de structură.

De menţionat că teoria orbitalelor moleculari prezintă numai corelaţiile principale şi diferite modalităţi simplificatoare de abordare teoretică a moleculelor. Teoria cîmpului liganzilor care reprezintă un model pentru combinaţiile complexe ale elementelor tranziţionale este redată deasemenea în elementele sale esenţiale.

Ar fi greşit să se creadă că volumul oferă numai un minim de cunoştinţe celor interesaţi. El oferă totodată şi posibilitatea, ca în multe domenii de aplicare a mecanicii cuantice în chimie, să se adîncească mult problematica.

Scrisă într-un stil sobru şi concis, cu multe desene care uşurează înţelegerea textului, cartea constituie un bun manual în acest domeniu.

Apărută în condiţii grafice foarte bune, volumul se adresează nu numai studenţilor ci şi tuturor acelora care vor să-şi reîmprospăteze cunoştinţele de structură chimică.

N. I. IONESCU

DIANA CRISTINA ANDREI
CONSTANTIN ANDREI

Termodinamica miscibilităţii polimer - polimer

C.Z.: 678.01:536.7

This paper is a review of the literature on the polymer-polymer miscibility thermodynamics. The miscibility state is discussed in terms of Gibbs' general equation and of Flory-Huggins theory extension, to describe the free energy of a two polymers mixture. Various mixtures of miscible, semi-miscible and non-miscible polymers are described, as well as the nature of the interactions taking place in these mixtures.

Работа является обзором по термодинамике смешиваемости полимер-полимер. Состояние смешиваемости рассматривается в выражениях общего уравнения Гиббса и распространения теории Флори-Наггинса описывающей свободную энергию смеси двух полимеров. Описываются различные смеси смешивающихся, поли смешивающихся и не смешивающихся полимеров, а также природа взаимодействий, имеющих место в этих смесях.

Amestecurile a doi sau mai mulţi polimeri pot exista într-o stare complet omogenă, în care componentele sînt amestecate la nivel molecular (amestec monofazic), sau se pot separa în faze distincte (amestec multifazic). Această separare poate fi rezultatul miscibilităţii incomplete a polimerilor sau poate fi cauzată de diferiţi alţi factori (exemplu cristalizarea unei componente a amestecului, creşterea sau scăderea temperaturii).

Termenul de "miscibilitate" a fost şi este folosit pentru definirea amestecurilor cu o singură fază [1]. Pentru acelaşi scop, alţi autori [2] au folosit şi termenul de "compatibilitate". Acest ultim termen de "compatibilitate" a fost, însă, folosit mult mai larg şi pentru descrierea unor proprietăţi ale amestecurilor de polimeri, cum ar fi: adezivitatea dintre componente, efectul de plastifiere a unor aditivi, precum şi pentru obţinerea de proprietăţi mecanice dorite prin amestecare.

Pentru descrierea amestecării la nivel molecular s-a folosit, uneori, şi termenul de "solubilitate", care este mai descriptiv şi mai exact decît "compatibilitate".

Cu toate acestea, acest termen a fost unanim acceptat numai pentru sistemele într-o singură fază, solvent-solvent şi soluţiile polimer-solvent, deoarece el nu descrie natura adevărată a amestecurilor de polimeri la nivel molecular.

Prin urmare, termenul de "miscibilitate", care a constituit subiectul unor discuţii ample în literatură [1 – 4], fiind socotit cel mai adecvat pentru descrierea amestecurilor de polimeri la nivel molecular (amestecuri monofazice), a fost adoptat de majoritatea cercetătorilor. De menţionat că acest termen este sinonim cu termenul de "compatibilitate" şi nu implică o amestecare ideală, dar sugerează că nivelul amestecului molecular este adecvat obţinerii proprietăţilor macroscopice aşteptate de la un amestec cu o singură fază.

Amestecarea polimerilor la nivel molecular, manifestată prin proprietăţi macroscopice (indiciu al unui sistem monofazic), a fost dovedită experimental prin microscopie electronică. De remarcat faptul că, în unele amestecuri monofazice care prezentau proprietăţi macroscopice (exemplu temperatură de tranziţie sticloasă, *Tg*), s-au observat prin microscopie electronică structuri eterogene. Totuşi, aceste structuri eterogene (microfaze denumite domenii) au fost observate şi în homopolimerii amorfi (exemplu polistiren atactic), complicînd interpretarea miscibilităţii amestecurilor de polimeri [5].

Aceste contradicţii dintre observaţiile macroscopice şi cele microscopice au direcţionat cercetările pentru stabilirea dimensiunii microfazelor (domeniilor) care duc la obţinerea de proprietăţi macroscopice [6, 7].

Ing.fiz.DIANA CRISTINA ANDREI, ICECHIM - Bucureşti.
Dr.ing.CONSTANTIN ANDREI, ICECHIM - Brazi.

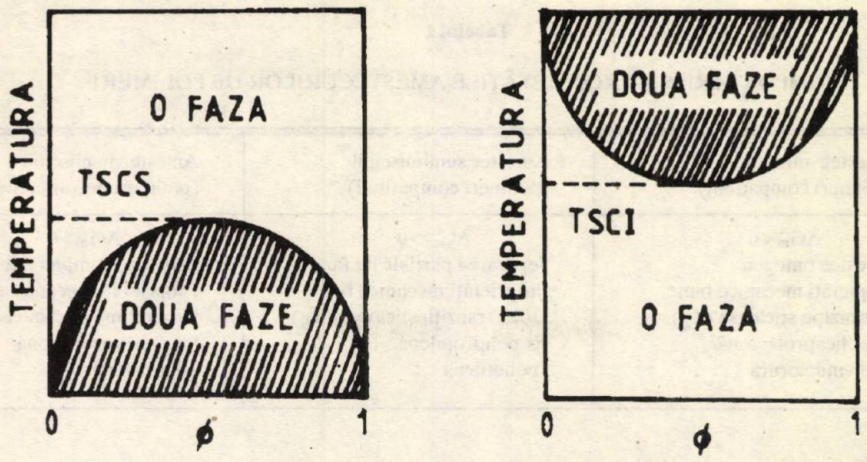


Fig.1. Comportarea fazelor lichid-lichid pentru amestecurile binare.

În practică toate amestecurile care au o singură tranziţie sticloasă (*Tg*) au fost clasificate ca amestecuri miscibile (monofazice).

Dacă polistirenul este amestecat într-o moară cu poli(vinilmetileter) în cantităţi egale, la temperatura de 80°C, se obţine un amestec monofazic. Dacă temperatura creşte la 140°C, apar două faze, iar o reîntoarcere la 80°C conduce la amestecul iniţial cu o fază [1].

Acest exemplu ilustrează faptul că miscibilitatea depinde de condiţiile de temperatură, starea fiind termodinamică la origine, nedepinzînd de timpul şi intensitatea amestecării.

Deci, pentru cercetătorul interesat de proprietăţile macroscopice folosite în practica industrială, un amestec miscibil este acela care arată o singură fază de tranziţie sticloasă, fără să urmărească dacă starea se schimbă în timpul obţinerii probei sau în timpul măsurătorilor.

În acest caz, miscibilitatea implică omogenitatea la scară moleculară sau la o scară a cărei dimensiune este similară cu mărimea segmentelor macromoleculare responsabile pentru tranziţia sticloasă.

Pentru cercetătorul interesat de termodinamica statistică, miscibilitatea implică omogenitatea la o scară echivalentă cu domeniul forţelor intermoleculare. Miscibilitatea în acest sens nu este satisfăcută de criteriul *Tg*.

Aspecte generale ale comportării fazelor

Soluţiile sînt definite ca amestecuri constituite din două sau mai multe componente dispersate la nivel molecular în stare de echilibru. Conceptul de fază este foarte dificil de definit, în special în cazul amestecurilor de polimeri.

O fază este o parte "uniformă" din amestec "reproductibilă" şi "stabilă", depinzînd numai de variabilele termodinamice.

Pe lîngă caracteristicele generale ale soluţiilor micromoleculare (afinitatea între componente, formare spontană, concentraţie constantă în timp, omogenitate-existenţa unei singure faze şi stabilitate termodinamică), soluţiile de polimeri au şi unele trăsături specifice, şi anume au o viscozitate mult mai mare, difuziunea macromoleculelor mai lentă, dizolvarea este precedată de îmbibare, macromoleculele nu trec prin membrane semipermeabile.

Capacitatea polimerilor de a forma soluţii sau amestecuri polimer-polimer omogene este determinată de următorii factori:

- natura polimerilor şi a solvenţilor;
- flexibilitatea catenelor macromoleculare;
- masa moleculară a polimerilor;
- cristalinitatea polimerilor;
- gradul de reticulare;
- temperatură.

Amestecurile omogene pot suferi separarea de fază lichid-lichid, ca rezultat al creşterii sau scăderii temperaturii (fig.1) [8].

În soluţiile endoterme ale polimerilor amorfi, separarea de fază lichid-lichid are loc la o temperatură de solubilitate critică superioară (TSCS), iar în soluţiile exoterme, la o temperatură de solubilitate critică inferioară (TSCI). La temperaturi deasupra TSCS şi sub TSCI sistemele sînt complet miscibile. Comportarea TSCI este caracteristică amestecurilor de polimeri; în timp ce comportarea TSCS este limitată la cazurile în care miscibilitatea este rezultatul amestecării componentelor cu mase moleculare mici (exemplu amestecarea oligomerilor).

V a r e n n e s şi colaboratorii [9] au folosit TSCI pentru studiul compatibilităţii şi caracterizarea amestecurilor dintre polietilenă, polipropilenă şi copolimerii lor.

Bazele termodinamice ale amestecurilor de polimeri

În acest capitol, conceptul de miscibilitate şi separarea fazelor pentru un amestec de polimeri vor fi discutate în termenii echilibrului termodinamic clasic. Starea de miscubilitate este determinată de termodinamica de interacţiune dintre componentele amestecului.

Tabelul 1

COMPORTAREA ŞI PROPRIETĂŢILE AMESTECURILOR DE POLIMERI

Nr. crt.	Amestec miscibil (polimeri compatibili)	Amestec semimiscibil (polimeri compatibili)	Amestec nemiscibil (polimeri necompatibili)
1.	$\Delta G_m<0$	$\Delta G_m>0$	$\Delta G_m>0$
2.	Amestec omogen	Separarea parţială de faze	Separare completă de faze
3.	Propietăţi mecanice bune	Proprietăţi mecanice bune	Proprietăţi mecanice slabe
4.	O tranziţie sticloasă (Tg)	Două tranziţii sticloase (Tg)	Două tranziţii sticloase (Tg)
5.	Ex.policaprolactonă/ polivinilclorură	Ex.polipropilenă/ polietilenă	Ex.policaprolactonă/ polietilenă

Din punct de vedere termodinamic, miscibilitatea este dată de variaţia energiei libere Gibbs [4, 8, 10 – 13]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad (1)$$

în care:

ΔG_m este energia liberă a amestecului;

ΔH_m - căldura de amestecare;

ΔS_m - entropia combinatorie de amestecare.

Pentru un amestec binar de polimeri, ΔG_m poate varia cu compoziţia după cum se vede din figura 2.

Un amestec complet miscibil se poate obţine numai în cazul cînd energia liberă este negativă ($\Delta G_m < 0$), iar faza este stabilă cînd este îndeplinită condiţia:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_{22}}\right)_{T,P} > 0 \qquad (2)$$

Curba *B* reprezintă un amestec complet miscibil, cu o singură fază amorfă, în timp ce curba *A* este caracteristică unui amestec complet miscibil, care conţine mai multe faze amorfe. Curba *C* descrie un amestec parţial miscibil, în care o singură fază amorfă se formează la compoziţiile din partea dreaptă şi partea stîngă a minimului de pe curbă. Două faze amorfe se formează la compoziţiile corespunzătoare domeniului din mijlocul curbei.

Pentru amestecurile de polimeri este bine cunoscut faptul că ΔS_m este foarte mic. În primă aproximaţie poate fi luat $\Delta S_m = 0$, şi în acest caz se poate vedea din relaţia (1) că semnul lui ΔG_m este dat de semnul lui ΔH_m.

Deci, valorile negative ale lui ΔH_m impun formarea de amestecuri miscibile - omogene.

În tabelul 1 se prezintă condiţiile termodinamice şi proprietăţile amestecurilor obţinute [4].

Din tabelul 1 se poate vedea faptul că valorile pozitive ale lui ΔG_m duc la amestecuri nemiscibile şi semimiscibile, cu separări parţiale sau complete de fază.

În situaţia intermediară cu formare de amestecuri semimiscibile, macromolecule din polimerul 1 penetrează în faza polimerului 2, şi invers, interfaţa dintre cele două faze devenind difuză, avînd ca rezultat obţinerea unor proprietăţi mecanice bune. Astfel de amestecuri sînt adesea socotite de oamenii din industrie ca amestecuri compatibile, chiar dacă nu pot fi conside-rate ca fiind amestecuri miscibile, deoarece ele sînt eterogene.

Ca urmare, termenii de "compatibilitate" şi "miscibilitate" au uneori semnificaţii diferite, primul referindu-se la comportarea amestecurile în ceea ce priveşte proprietăţile mecanice şi al doilea fiind legat de forma-

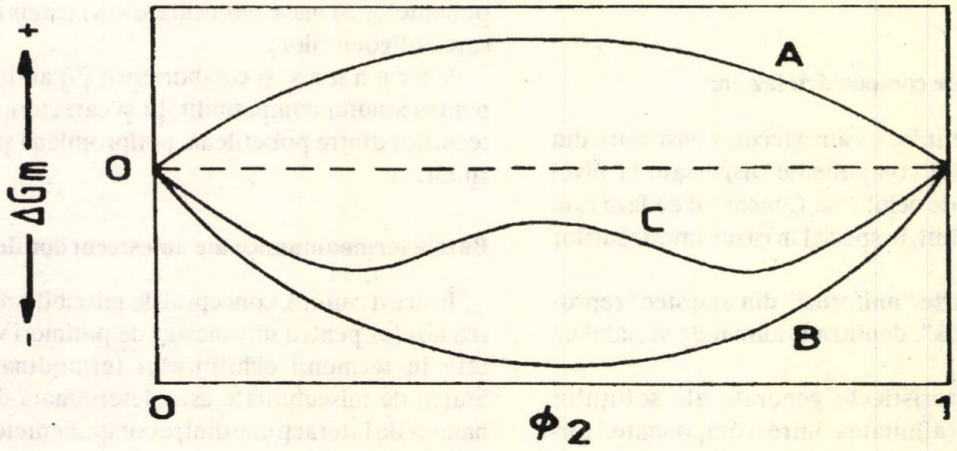


Fig.2. Variaţia energiei libere de amestecare pentru un amestec de doi polimeri.

rea sistemelor omogene. În acord cu tabelul 1, un amestec miscibil este compatibil, dar un amestec compatibil nu este necesar să fie miscibil. Amestecurile semimiscibile pot fi obţinute dacă ΔG este aproape de zero. În astfel de cazuri, forţele care conduc spre separarea fazelor nu sînt foarte mari şi factorii cinetici pot împiedica o separare completă a fazelor. Important este de reamintit că amestecurile sînt în mod normal preparate din topitură sau soluţie şi, dacă în aceste condiţii se obţin amestecuri semimiscibile, ele pot fi menţinute în stare solidă, obţinută prin răcire la temperatura camerei, deoar ce viscozitatea stării solide nu permite separarea fazelor chiar dacă este favorizată termodinamic.

Totuşi, în aceste amestecuri, prin studiul proprietăţilor fizice la nivel microscopic, a fost detectată separarea fazelor [14, 15].

Prin folosirea tehnicii de "ultraquenching" s-au putut obţine amestecuri de polipropilenă/polibutilenă din topitură, în care cei doi polimeri au un grad mare de compatibilitate, posibil chiar miscibili.

Omogenizarea lor poate fi menţinută pînă la următoarea topire şi recristalizare [16]. Asemenea amestecuri nu se pot obţine prin procese obişnuite de amestecare în topitură.

Modelul pentru descrierea energiei libere a amestecului de doi polimeri se bazează pe extinderea teoriei lui F l o r y - H u g g i n s [17, 18], care admite pentru entropia combinatorie de amestecare a segmentelor de polimeri următoarea relaţie:

$$\Delta S_m = -R(V_1 + V_2)[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2] \quad (3)$$

în care:

V_1, V_2 reprezintă volumele molare ale componentelor 1 şi 2;

ϕ_1, ϕ_2- fracţiile de volum ale componentelor 1 şi 2

Acest model propune în continuare pentru căldura de amestecare o relaţie de tipul:

$$\Delta H_m = (V_1 + V_2)\beta\ \phi_1,\ \phi_2 \quad (4)$$

în care β este densitatea energiei de interacţiune binară, caracteristică segmentelor amestecate a componentelor 1 şi 2.

Entalpia de amestecare ΔH_m depinde de schimbul de energie care are loc în timpul amestecării şi este independentă de masa moleculară a polimerilor.

Pentru componentele nepolare, entalpia de amestecare poate fi estimată din relaţia:

$$\Delta H_m = (V_1 + V_2)(\delta_1 - \delta_2)^2\ \phi_1,\ \phi_2 \quad (5)$$

în care intervin parametrii de solubilitate a componentelor pure, δ_i, dacă segmentele de polimeri interacţionează prin legături van der Waals [18].

Pentru amestecuri de polimeri nepolari, conform ecuaţiei (5), se obţine o entalpie pozitivă sau mai curînd zero, atunci cînd $\delta_1 = \delta_2$. Această ecuaţie este utilă, dar limitată numai la structuri relativ nepolare. Ea nu poate să prezică comportarea amestecurilor exoterme ale căror componente sînt polare şi capabile de o interacţiune specifică, care dirijează miscibilitatea lor.

Energia liberă de amestecare per unitatea de volum a amestecului pentru acest model se obţine prin combinarea ec.(1), (3) şi (4):

$$\frac{\Delta G_m}{V_1+V_2} = -RT[\frac{\rho_1\ \phi_1}{M_1}\ln \phi_1 + \frac{\rho_2\ \phi_2}{M_2}\ln \phi_2] + \beta\phi_1\phi_2 \quad (6)$$

în care:

M_1, M_2 sînt masele moleculare ale componentelor 1 şi 2;

ρ_1, ρ_2 - desităţile componentelor 1 şi 2.

Analiza ecuaţiei (6) se poate simplifica dacă se consideră că ambele componente amestecate au aceleaşi mase moleculare şi aceleaşi densităţi.

Datorită termenilor logaritmici, partea entropică a ecuaţiei (6) este întotdeauna negativă, astfel favorizînd miscibilitatea. F l o r y şi colaboratorii [19] au calculat funcţiile termodinamice pentru amestecul polietilenă (PE)/poliizobutilenă (PIB). Aceste funcţii sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

FUNCŢIILE TERMODINAMICE PENTRU AMESTECUL PE/PIB

Temperatură, °C	ΔH_m, J . kg^{-1}	$T\Delta S_m$, J . kg^{-1}	ΔG_m, J . kg^{-1}
25	125	- 234	356
100	83	- 264	343
150	104	- 226	330

Din valorile prezentate se observă că variaţiile funcţiilor cu temperatura cuprinsă între 85 şi 150°C sînt nesemnificative. Faptul că valorile energiilor libere calculate sînt pozitive indică incompatibilitatea acestor polimeri la echilibru. Determinarea experimentală a valorilor $T\Delta S_m$ este, în general, dificilă [20].

Teoria termodinamică statistică a fost folosită pentru descrierea proprietăţilor *n*-parafinelor [21], soluţiilor de polietilenă în hidrocarburi [22], cît şi a soluţiilor de poliizobutilenă [23]. Limitarea miscibilităţii acestor polimeri nepolari la temperaturi joase constituie o manifestare a entropiei combinatorie mică a soluţiilor de polimeri.

Cu toate că cercetările termodinamice sugerează faptul că majoritatea amestecurilor binare de polimeri sînt nemiscibile, R o b e s o n [24] arăta cu 15 ani în urmă că în literatură erau prezentate mai mult de 160 de amestecuri de polimeri miscibili, existînd preo-

cupări în continuare în vederea obţinerii de noi amestecuri miscibile.

În principiu, pentru alegerea unui sistem de polimeri miscibili este necesar ca polimerii să aibă o astfel de structură chimică încît interacţiunea care are loc în procesul de amestecare să fie însoţită de un efect exoterm [1, 25–30]. Astfel de sisteme de polimeri miscibili nu sînt descrişi de ecuaţia (5) şi nici de o altă teorie care să cuprindă proprietăţile componentelor pure.

În urma cercetărilor experimentale, P a u l şi colaboratorii [31, 32], au folosit ecuaţia empirică:

$$\Delta H_m = \phi_1(1-\phi_1)\beta \qquad (7)$$

în care ΔH_m este determinat de parametrul de interacţiune dintre polimerii unui amestec binar. Parametrul de interacţiune este o mărime termodinamică care exprimă efectul termic observat [17].

Modul cum influenţează structura polimerilor asupra miscibilităţii lor a constituit subiectul a numeroase lucrări ştiinţifice [18, 20–30]. Astfel, au fost formulate diferite mecanisme privind natura interacţiunilor dintre polimeri. Dintre acestea se amintesc, în primul rînd, formarea complecşilor cu transfer de sarcină (legături $n-\pi$ şi $\pi-\pi$) şi formarea legăturilor de hidrogen găsite a fi responsabile pentru miscibilitatea unor polimeri. Mecanismele de interacţiune propuse se referă la sisteme cu masă moleculară mică, care produc un efect termic exoterm în procesul de amestecare, dar au fost extinse şi la sistemele de polimeri cu masă moleculară mare [27 – 33].

Căldura de amestecare negativă care apare în timpul formării amestecului policarbonat/poliester s-ar datora interacţiunilor care au loc cu formarea legăturii $n-\pi$ dintre electronii grupei carbonil a esterilor şi ciclul aromatic al moleculei de carbonat [27].

Interacţiunile care au loc prin intermediul legăturilor de hidrogen au fost puse în evidenţă experimental în cazul mai multor sisteme de polimeri, ca: poli(acid acrilic)/poli(etilenoxid), poli(acid metacrilic)/ /poli(etilenoxid),poli(acid acrilic)/poli(vinilpirolidonă),poli(vinilfenol) /copolimer etilenă-acetat de vinil şi altele [33 – 36].

Se poate rezuma că în amestecurile de polimeri pot acţiona următoarele forţe de atracţie [1]:

- dipol-dipol indus;
- dipol-dipol, permanenţi;
- dipol-ion;
- legături de hidrogen;
- interacţiunea acid-bază;
- transfer de sarcină.

P a u l şi colaboratorii [26] au arătat că miscibilitatea amestecului poli(viniliden florură)/polistiren este rezultatul interacţiunilor puternice dipol-dipol (interacţiune exotermă).

G i n s e b e r g şi H a r a [37] au explicat miscibilitatea amestecurilor dintre ionomerii polistirenului şi poli(alchilen oxizi) prin intermediul interacţiunii ion-dipol.

Creşterea miscibilităţii în aceste amestecuri, indusă de interacţiunea ion-dipol, a fost comparată cu cea rezultată din legăturile de hidrogen.

Cu toate experimentările făcute asupra miscibilităţii polimerilor, mecanismele privind interacţiunea dintre polimeri se bazează, în special, pe datele referitoare la amestecarea solvenţilor cu structură chimică similară şi de aceea se poate afirma că interacţiunile care iau naştere în timpul amestecării nu sînt pe deplin lămurite. Prin cercetarea în continuare a mecanismelor care stau la baza interacţiunilor dintre polimeri se va ajunge la descoperirea de noi sisteme de polimeri miscibili.

Poliolefinele, lipsite de grupe polare, prin amestecarea lor nu pot să formeze amestecuri miscibile [3].

Amestecurile dintre polietilena de densitate joasă (PEDJ) şi polietilena de înaltă densitate (PEDI) cristalizează independent cu o interacţiune minimă între fazele cristaline [38].

Totuşi, schimbările în comportarea proprietăţilor mecanice ale amestecurilor ternare PE/PP/EPDM au fost atribuite rearanjării morfologiei fazelor în amestecuri [39].

L o h s e [40], studiind compatibilitatea prin difracţia neutronilor la unghiuri mici a amestecurilor dintre polipropilenă şi copolimerii etilenă-propilenă, a arătat că aceste amestecuri sînt nemiscibile în topitură chiar atunci cînd conţinutul de etilenă în copolimer este sub 8%. În schimb s-a apreciat că amestecurile dintre polipropilenă atactică şi izotactică devin miscibile deasupra punctului de topire.

F r e y t a g şi R a d u s c h [41], făcînd o analiză din punct de vedere termodinamic a amestecurilor dintre PEDJ şi PEDI pe baza ecuaţiei Flory - Huggins, au arătat că viteza de difuziune, care poate controla separarea fazelor, nu influenţează amestecurile în topitură. Aceasta înseamnă că morfologia amestecurilor de polietilene este determinată numai de condiţiile de amestecare legate de proprietăţile de curgere ale componentelor.

Pentru lămurirea interacţiunii care are loc între fazele amorfe ale acestor polimeri sînt necesare cercetări suplimentare [42]. Fenomenul de miscibilitate dintre componente este prea complex pentru ca amestecurile să se poată clasifica în miscibile şi nemiscibile, afirmă unii cercetători [38, 43].

În urma cercetărilor efectuate pînă în prezent s-a stabilit că la obţinerea amestecurilor de polimeri trebuie să se ţină seama de următoarele aspecte:

- diferenţa dintre parametrii de solubilitate a polimerilor [44, 45];
- comportarea amestecurilor de polimeri în soluţie [46–49];
- diferenţa dintre polarităţile polimerilor [45, 50];
- caracteristicile amestecului de polimeri obţinut [51–53];
- distribuţia grupelor funcţionale de-a lungul catenei

şi gradul de cristanilitate [54].

Într-o lucrare mai recentă, D o n d o s şi P i e r r i [55] au arătat că există o relaţie între incompatibilitatea şi dipol-momentul polimerilor.

Dacă doi polimeri au un dipol-moment apropiat, incompatibilitatea amestecului lor este redusă, în timp ce la dipol-momente diferite incompatibilitatea este foarte mare.

Amestecurile difazice de polimeri-elastomeri, caracterizate printr-o înaltă rezistenţă la impact, au fost discutate în mai multe lucrări [45, 56–63]. Şi în aceste lucrări s-a arătat că rezultatele modificării polimerilor cu elastomeri nu depind numai de natura chimică şi structura polimerilor ci ele depind şi de metoda şi condiţiile de amestecare. Explicarea mecanismului înaltei rezistenţe la şoc a acestor amestecuri a trecut prin mai multe trepte de dezvoltare, dar se pare că mecanismul disipării energiei de impact este acum unanim acceptat. Faza dispersă de cauciuc în polimer permite o absorbţie maximă a energiei de impact [64–69].

D e a n i n şi colaboratorii [70], prezentînd proprietăţile mai multor sisteme multifazice de polimeri, au arătat că îmbunătăţirea la impact a poliolefinelor dure, polistirenului şi copolimerilor ABS cu elastomeri dispersaţi poate fi explicată prin fenomenul descris sugestiv în figura 3.

Fisura se propagă în matricea polimerului rigid pînă ajunge la particulele de elastomer. Acestea au capacitatea de a relaxa rapid această acţiune ca un centru de tensiune care poate alungi sau deforma materialul fără rupere. Energia impactului care iniţiază şi propagă fisura este toată concentrată în vîrful fisurii, producînd forţe mari în acest punct. Cînd fisura intră în particula de elastomer, totuşi, energia impactului este dispersată în toată particula, aşa încît concentrarea energiei în orice punct este foarte joasă şi cînd ajunge la suprafaţa particulei este prea mică pentru a iniţia o nouă fisură în matricea polimerului.

B a t t a e r d [71] a arătat că pentru sistemele difazice, interfaza dintre faze are o influenţă importantă asupra proprietăţilor fizice ale amestecului obţinut. În acest sens, s-a sugerat că studierea cu atenţie şi modificarea interfeţei poate duce la îmbunătăţirea proprietăţilor amestecurilor formate din doi polimeri nemiscibili.

P a u l şi colaboratorii [72], studiind amestecurile dintre polietilenă şi polistiren, au arătat că scăderea rezistenţei şi durităţii se datorează lipsei de adeziune dintre cele două faze, care nu permite transmiterea tensiunii dintr-una în alta.

Natura suprafeţei polimerilor, cît şi modificarea lor pentru creşterea adeziunii, fricţiunii şi difuziunii orientate între componentele unui amestec au fost prezentate de S c h o n h o r n şi colaboratorii [73].

Autorii au arătat că orientarea speciilor de polimeri sau aditivi care migrează la suprafaţă pot modifica esenţial adezivitatea.

H o n g şi N o o l a n d i [74] au dezvoltat o teorie a sistemelor multicomponente neomogene pentru determinarea proprietăţilor interfaciale şi structura microdomeniilor, iar H e l f a n d şi T a g a m i [75, 76] au formulat teoria mecanică statistică a interfeţei dintre polimerii nemiscibili, bazată pe modelul reţea al stării lichidelor în amestec.

Cercetările intense asupra diferitelor amestecuri de polimeri nemiscibili au condus la găsirea de noi tehnici pentru creşterea compatibilităţii componentelor şi obţinerea de proprietăţi cît mai bune. Dintre acestea cele mai utilizate constau în modificarea chimică a structurii componentelor amestecului sau adăugarea de agenţi de compatibilizare (diferite substanţe organice, oligomeri sau polimeri).

Astfel, prin adăugarea de numai 5% a elastomerului etilenă-propilenă pentru compatibilizarea amestecului

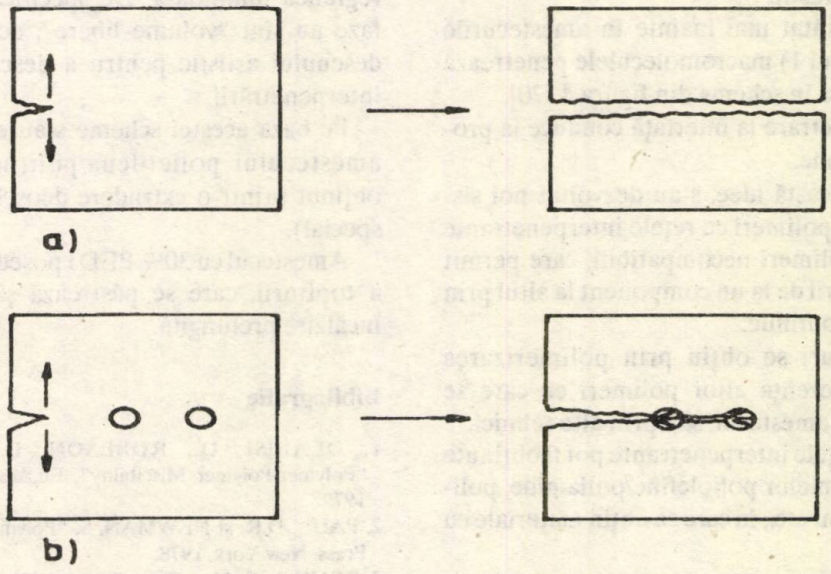


Fig.3. Efectul particulelor de elastomeri asupra propagării fisurii în polimerii rigizi:
a - polimerul omogen rigid (fragil); b - polimerul modificat cu elastomeri.

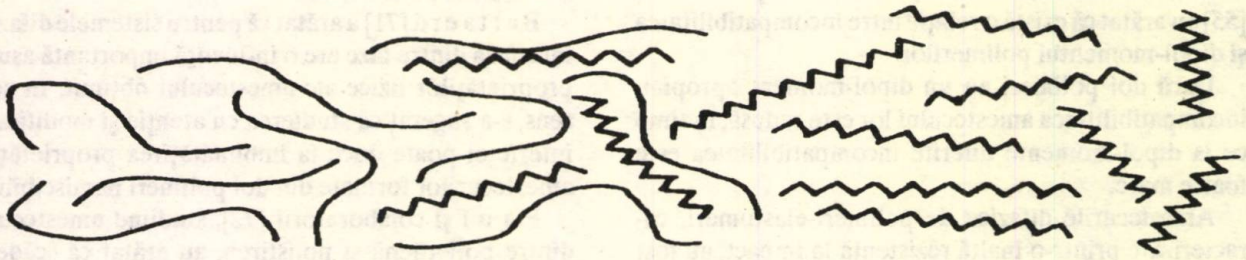


Fig.4. Penetrarea interfacială în amestecurile de polimeri

Fig.5. Schema a două faze continue interpenetrante într-un amestec binar.

polietilenă/polipropilenă se obţine un efect aditiv al proprietăţilor [77]. Fără agent de compatibilizare proprietăţile descresc drastic.

După cum s-a arătat mai înainte în amestecurile semimiscibile (tabelul 1) macromoleculele penetrează dintr-o fază în alta ca în schema din figura 4 [70].

Această interpenetrare la interfaţă conduce la proprietăţi mecanice bune.

Avînd la bază această idee, s-au dezvoltat noi sisteme multifazice de polimeri cu reţele interpenetrante în toată masa de polimeri necompatibili, care permit transferarea solicitării de la un component la altul prin crearea fazelor co-continue.

Aceste amestecuri se obţin prin polimerizarea monomerilor în prezenţa altor polimeri cu care se doreşte să se obţină amestecul, sau prin alte tehnici.

Amestecuri cu reţele interpenetrante pot fi obţinute comod în cazul sistemelor poliolefine/poliamide, polipropilenă/poliuretani etc., în care se obţin materiale cu largi aplicaţii [77].

În figura 5 este prezentată o schemă care redă două faze continue interpenetrante pentru un amestec binar format din două componente (1 şi 2) [78].

În schemă, componentul 1 este reprezentat de regiunea neagră, iar componentul 2 este reprezentat de regiunea luminoasă. De specificat că golurile dintre faze nu sînt "volume libere"; acestea sînt rezultatul desenului artistic pentru a descrie mai bine natura interpenetrării.

Pe baza acestei scheme s-au explicat proprietăţile amestecului polietilena/poli(metacrilat de metil) obţinut printr-o extrudere deosebită (extruder de tip special).

Amestecul cu 30% PEDJ posedă o înaltă elasticitate a topiturii, care se păstrează şi după "retopire" şi încălzire prelungită.

Bibliografie

1. OLABISI, O., ROBESON, L.M., şi SHAW, M.T. "Polymer-Polymer Miscibility", Ed.Academic Press, New York, 1979.
2. PAUL, D.R. şi NEWMAN, S. "Polymer Blends", Ed.Academic Press, New York, 1978.
3. BOHN, L. Rubber Chem.Technol., 41, 1968, p.495.
4. PRUD'HOMME, R.E., Polym.Eng.Sci., 22, 1982, p.90.
5. GEIL, P.H. Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 14, 1975, p.59.
6. COUCHMAIN, P.R. şi KARASZ, F.E., J. Polym. Sci. Polym. Phys.

Ed., 15, 1977, p.1033.
7. KAPLAN, D.S., J.App.Polym.Sci., 20, 1976, p.2615.
8. PAUL, D.R., "Polymer Blends and Mixtures", Ed. de Walsh D.J., Higgins J.S. şi Maconnachie A., NATO ASI Series, Series E, Appl.Sci., nr.89, 1985, p.1.
9. VARENNES, S., CHARLET, G. şi DELMAS, G., Polym.Eng.Sci., 24, 1984, p.98.
10. BARLOW, J.W. şi PAUL, D.R., Polym.Eng.Sci., 21, 1981, p.985.
11. PAUL, D.R. "Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice", 1, Ed.Solc K., MMI Press, Symposium Series, 1982.
12. BARLOW, J.W. şi PAUL, D.R., Ann.Rev.Mater.Sci., 11, 1981, p.299.
13. KONINGSVELD, R. şi KLEINTJENS, L.A., IUPAC 28 th Macromolecular Symposium, Massachusets, Amherst, 1981, p.221.
14. POZONYI, T. şi DIMITROV, M., Rubber Chem.Technol., 40, 1967, p.1119.
15. SHNARC, A.G., Kolloid Zd., 13, 1956, p.755.
16. HSU, C.C. şi GEIL, P.H., Polym.Eng.Sci., 27, 1987, p.1542.
17. FLORY, P.J. "Principless of Polymer Chemistry", Cornell Univ.Press, Ithaca, New York, 1962.
18. PAUL, D.R., în "Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice", Ed.K.Solc., MMI Press, Symposium Series, 2, 1982.
19. FLORY, P.J., EISCHINGER B.E., ORWOLL R.A., Macromolecules, 1, 1968, p.287.
20. STIPEK, J. şi DAOUST, H. "Polymers Properties and Applications", Springer - Verlag, New York, 1983.
21. UTRACKI, L.A., Can.J.Chem.Eng., 61, 1983, p.753.
22. SANCHEZ, I.C., Macromolecules, 11, 1978, p.1145.
23. SIMHA, R. şi JAIN, R.K., Polym.Eng.Sci., 24, 1984, p.1284.
24. ROBESON, L.M. "Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice", Ed.K.Solc, Hardwood Academic, New York, MMI Symposium Series, 3, 1979.
25. NISHI, T. şi WANG, T.T., Macromolecules, 8, 1975, p.909.
26. PAUL, D.R., BARLOW, J.W., BERNSTEIN, R.E. şi WAHRMUND, D.C., Polym.Eng.Sci., 18, 1978, p.1225.
27. CRUZ, C.A., BARLOW, J.W. şi PAUL, D.R., Macromolecules, 12, 1979, p.726.
28. OLABISI, O., Macromolecules, 9, 1975, p.316.
29. WEEKS, N.E., KARASZ, F.E. şi MACKNIGHT, W.J., J.Appl.Phys., 48, 1977, p.4068.
30. MASI, P., PAUL, D.R. şi BARLOW, J.W., "Proceedings of the VIII International Congress on Rhealogy", Rheology Aplications, Plenum Press, New York, 1980, p.315.
31. PAUL, D.R. şi BARLOW, J.W. "Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice" Ed.K. Solo, MMI Symposium Series, Howard Academic, New York, 1981
32. HARRIS, J.E. PAUL, D.R. şi BARLOW, J.W., Polym.Eng.Sci., 23, 1983, p.676.
33. TING, S.P., J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed., 18, 1980, p.201.
34. MOSKALA, E.J., HOWE, S.E., POINTER, P.C. şi COLEMAN, M.M., Macromolecules, 17, 1984, p.1671.
35. TING, S.P., PEARCE, E.M. şi KWEI, T.K., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 18, 1980, p.201.
36. GARTON, A., Polym.Eng.Sci., 24, 1984, p.112.
37. EINSENBERG, A. şi HARA, M., Polym.Eng.Sci., 24, 1984, p.1306.
38. ROBERTSON, R.E. şi PAUL, D.R., J.Appl.Polym.Sci., 17, 1973, p.2579.
39. KESARI, J. şi SOLONEY, R. "Polymer Blends and Composites în Multiphase Systems" Ed. C. D. Han, Advance in Chemistry, Series 206, Washington, 1984.
40. LOHSE, D.J., Polym.Eng.Sci., 26, 1986, p.1500.
41. FREYTAG, U. şi RADUSCH, H.J., Angew.Makromol.Chem., 152, 1987, p.115.
42. SOCHER, M., HÄUSLER, L., MÜLLER, U. şi STEPHAN, M., Plaste und Kautschuk, 30, 1983, p.310.
43. KONINGSVELD, R şi KLEINTJENS, L.A., IUPAC 28 th Macromolecular Symposium, Massachusetts, Amherst, 1981, p.221.
44. SMALL, P.A., J.Appl.Chem., 3, 1953, p.71.
45. KRAUSE, S., J.Macromol.Sci., Rev.Macromol.Chem., 7, 1972, p.251.
46. HUGUES, H.J. şi BRITT, J.E., J.Appl.Polym.Sci., 5, 1961, p.337.
47. THINIUS, K., Plast.Kautsch., 15, 1968, p.164.
48. FELDMAN, D. şi RUSU, M., Eur.Polym.J. 6, 1970, p.627; 7, 1971, p.215.
49. FELDMAN, D. şi RUSU, M., Plaste und Kautschuk, 20, 1973, p.259.
50. SCOTT, L.R., J.Polym.Sci., 9, 1952, p.423.
51. BOHN, L., Angew.Macromol.Chem., 29/30, 1973, p.25.
52. FELDMAN, D. şi RUSU, M., Mat. plastice, 7, 1970, p.106.
53. KIOWA, S., J.Appl.Polym.Sci., 19, 1975, p.1625.
54. MARCINCIN, K., ROMANOV, A. şi ROLLAK, V., J.Appl.Polym. Sci., 16, 1972, p.2239.
55. DONDOS, A. şi PIERRI, E., Polymer Bull., 16, 1986, p.567.
56. GOULD, R.F. "Multicomponent Polymer Systems", Advances in Chemistry, Series 99, Washington, 1971.
57. BRAGAN, C.G., "Multicomponent Polymer Systems", Advances in Chemistry, Series 99, Washington, 1971, p.86.
58. MERZ, E.H. şi BAER, C.G., J.Polym.Sci., 22, 1956, p.325.
59. BRANFIT, G. şi HEAPS, J.F., Rubber Plast.Age, 1961, p.391.
60. DOMINGHAUS, H., Plastics, 30, 1965, p.81.
61. CORISH, P.J. şi POWELL, B.D., Rubber Chem.Technol., 47, 1974, p.481.
62. BAUER, R.F., Polym.Eng.Sci., 22, 1982, p.130.
63. ROMANINI, D., GARAGNANI, E. şi MARCHETTI, E., "New. Polymeric Materials. Reactive Processing and Physical Properties", Ed.Martuscelli şi Marcheta C., VNU Science Press, Utrecht, 1987, p.56.
64. FLEISCHER, D., KLOOS, F. şi BRANDRUP, J., Angew. Makromol. Chem., 62, 1977, p.69.
65. KAMBOUR, R.P. şi BERNIER, G.A., Macromolecules, 1, 1968, p.190.
66. KAMBOUR, R.P., J.Polym.Sci., Az, 1964, p.4159.
67. NEWMAN, S.B., Polym.Eng.Sci., 5, 1965, p.159.
68. NIELSEN, L.E. "Mechanical Properties of Polymers", Reinhald, New York, 1962, p.105.
69. STERNSTEIN, S.S., ONGCHIN, L. şi SILVERMAN, A., Appl. Polym. Symp., 7, 1968, p.175.
70. DEANIN, R.D., DEANIN, A.A. şi SJOBLOM, "Polymer Science and Technology", 4, Ed. Sperling L. H., Plenum Press, New York, 1974, p.63.
71. BATTAERD, H.A. J., J.Polym.Sci.Symp., nr.49, 1975, p.149.
72. PAUL, D.R., WINSON, C.E. şi LACKE, C.E., Polym.Eng.Sci., 12, 1972, p.162.
73. SCHONHORN, H., FRISCH, H.L. şi GAINES, G.L., Polym.Eng.Sci., 17, 1977, p.440.
74. HONG, K.M. şi MOOLANDI, J., Macromolecules, 14, 1981, p.736.
75. HELFAND, E. şi TAGAMI, Y., J.Polym.Sci.Polym.Lett., 9, 1971, p.741.
76. HELFAND, E. şi TAGAMI, Y., J.Chem.Phys, 56, 1972, p.3592.
77. x x x Plastics World, mai, 1985, p.119.
78. MAXWELL, B. şi JASSO, G.L., Polym.Eng.Sci., 23, 1983, p.614.

Intrat în redacţie: 12.IX.1991

MIRCEA IOVU
EMANUELA IONESCU

Bisnitrofenilarileteri

C.Z.:547.545:661.726

Bisnitrophenylarylethers were obtained by condensing anhydrous sodium salts of some bisphenols, e.g. 4,4' -dihydroxybiphenyl, 2,2-bis (4'-hidroxyphenyl) propane and 2,2-bis (3',5'-dimethyl-4' hidroxyphenyl) propane with 2,4-dinitrochlorobenzene and 2,4,6-trinitrochlorobenzene.
The purity of these new bisethers was checked by elementary quantitative analysis and by thin layer chromatography, while the molecular structure derived from the synthesis reaction equations was checked by electron excitation, rotation-vibration and ^{1}HRMN spectrometry.

Получены биснитрофенилариловфиры путём конденсации безводных солей некоторых бисфенолов, как например 4,4'- *диоксибифенил,* 2,2-*бис*(4'-*оксифенил*)*пропан и* 2,2-*бис* (3',5' *диметил* -4' *оксифен и*)*пропан и* 2,2-*бис*(3',5'-*диметил*-4'-*оксифенил*)-*пропан с* 2,4-*динитрохлорбензолом и* 2,4,6-*тинитрохлорбензолом. Чистота новых бисефиров была проверена при помощи количественного элементарного анализа и тонкослойной хроматографии, молекулярная структура следующая и из уравнений реакции синтеза была проверена при помощи спектрометрии электроного возмушения, ротации-вибрации и ^{1}*HPMX.*

Sintetizaţi relativ recent, bisnitrofenileterii şi-au găsit multiple utilizări.

Bis(dinitrofenil)-R-glicoleterii (R=propilen sau dipropilen) au fost folosiţi ca plastifianţi necesari amestecurilor termoplastice [1].

Biseterii de tipul 2,2-bis[4-(2',4'-dinitrofenoxi)-2,6-dimetilfenil]propanului s-au dovedit utili în industria coloranţilor şi a materialelor plastice [2].

Din di- şi tetra-nitro-2,2-bis(*p* - glicidiloxifenil) propan s-au obţinut răşini epoxidice[3]. Tot pentru obţinerea de răşini epoxidice s-au folosit bis-(2,4-dinitrofenil)eterul şi bis(dinitrofenil)triglicoleterul [4].

Existenţa multiplelor grupe nitro conferă polinitrobiseterilor proprietăţi explozive [5]. Compuşi ca 1,2-bis(2,4,6- trinitrofenoxi) - 4,6 - dinitrobenzenul, 1,3-bis[2,4,6- trinitrofenoxi] 2,5-dinitrobenzenul şi 1,4-bis(2,4,6- trinitrofenoxi)2,5-dinitrobenzenul s-au dovedit a fi explozivi ceva mai puternici decît trotilul [6].

Dr.chim.MIRCEA IOVU, Universitatea de Medicină şi Farmacie - Bucureşti, Facultatea de Farmacie.
Dr.chim.EMANUELA IONESCU, Institutul Agronomic "N.Bălcescu" - Bucureşti.

Formarea 2,4-dinitrofenileterilor ca şi a 1,4-bis[2',4'- dinitrofenoxi]benzenului a fost folosită ca metodă eficientă de identificare a fenolilor [7].

Pentru obţinerea bisnitrofenileterilor în literatură sînt menţionate diferite căi:

a. Nitrarea eterilor [6–10];

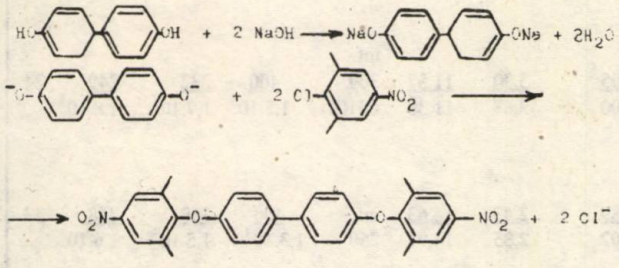
b. Condensarea bisfenolilor cu clordinitro- sau clortrinitrobenzenul. Reacţia este condusă în mediu apos, în prezenţă de hidroxid de sodiu [2, 11];

c. Condensarea dinitrofluorbenzenului cu fenoli. Condiţiile de reacţie sînt variate. Astfel, se recomandă mediul alcalin sau piridina [12]. Alţi autori recomandă efectuarea reacţiei în mediu de acetonă, în prezenţă de trietilamină. Folosirea trietilaminei în loc de hidroxid de sodiu micşorează riscul impurificării produsului de reacţie. În prezenţa hidroxidului de sodiu în mediu de reacţie, alături de ionul fenoxid, sînt prezenţi alţi doi anioni nucleofili (xidroxil şi etoxil), care pot reacţiona cu 2,4-dinitrofluorbenzenul pentru a forma 2,4-dinitrofenolul şi 2,4-dinitrofenetolul.

d. Condensarea clorurii de picrilpirimidină şi a picratului de picrilpirimidină cu fenolii, la 60-140°C, în mediu apos [14].

e. Într-un articol publicat anterior [15], s-a arătat posibilitatea obţinerii de biseteri, avînd formula generală Ar- CH_2-O-Ar-O-CH_2-Ar, prin condensarea hidrochinondioxidului de sodiu cu compuşi clormetilaţi aromatici. De asemenea, au fost sintetizaţi bisnitrofenileteri, cu formula generală O_2N-Ar-O-CH_2-Ar-CH_2-O-Ar-NO_2, prin condensarea nitrofenoxizilor de sodiu cu compuşi diclormetilaţi aromatici [15].

În acest articol sînt prezentaţi bisnitrofenilarileteri obţinuţi prin reacţia dintre fenoxizi alcalini anhidri, sintetizaţi după o metodă originală [17], şi clornitroderivaţi aromatici, în amestec de solvenţi, ca, de exemplu:



În funcţie de natura fenolului folosit rezultă compuşi de formulă generală:

I. Ar-O-Ar-O-Ar

şi

II. Ar-O-Ar-$C(CH_3)_2$-Ar-O-Ar

Compuşii de tipul II, comparativ cu cei de tipul I, sînt caracterizaţi de prezenţa atomului de carbon cuaternar, care întrerupe posibilitatea de interacţiune a electronilor aromatici pe ansamblul moleculei.

Polinitrobiseterii aromatici sintetizaţi prezintă două sau trei grupe nitro pe inelele benzenice periferice, după cum s-a folosit ca materie primă 2,4-dinitroclorbenzen sau 4,6- trinitroclorbenzen. Ca fenol dihidroxilic a fost folosită hidrochinona, iar ca bisfenoli 4,4'-dihidroxibifenilul (DOD), 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propanul, (dian sau bisfenol A) şi 2,2- bis(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propanul.

Partea experimentală

2,4,6-Trinitroclorbenzenul şi 2,4-dinitroclorbenzenul au fost produse BASF intermediare pentru sinteză. Hidrochinona, produs Sidaco, pur, 4,4'-dihidroxibifenilul DOD (Vulkanox), produs Bayer, tehnic, 2,2-Bis(4-hidroxifenil)propanul, produs tehnic purificat prin extracţie cu benzen, 2,2'-Bis(3',5'-dimetil-4'- hidroxifenil)propanul, sintetizat prin condensarea 2,6-dimetilfenolului cu acetonă, în prezenţă de acid percloric.

Condensarea 2,2-bis(3',5'-dimetil-4'-hidroxi-fenil) propanului cu 2,4-dinitroclorbenzenul

Într-un balon cu două gîturi de 100 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent şi termometru, s-au introdus 1,36g de 2,2-bis(3',5'- dimetil-4"-hidroxifenil)propan (1/200 moli), 0,44 g NaOH (1/100 moli) şi 30 ml amestec etanol-benzen (3:1 în volume). Conţinutul balonului a fost încălzit la fierbere pînă la consumarea hidroxidului de sodiu solid, respectiv pînă la formarea fenoxidului, parţial solubil în amestecul de solvenţi (circa 2 ore). În continuare, s-a schimbat refrigerentul ascendent cu unul descendent şi s-au distilat 15 ml amestec azeotrop ternar (benzen-apă-etanol), pentru îndepărtarea apei din reacţie. S-au adăugat apoi 2,02 g de 2,4-dinitroclorbenzen (1/100 moli). După înlocuirea refrigerentului descendent cu cel ascendent s-a încălzit la reflux circa 4 ore. În continuare, vasul de reacţie s-a răcit la temperatura camerei. Precipitatul de 2,2-bis[4'-(2",4"-dinitrofenoxi)3',5'-dimetilfenil]propan a fost separat prin filtrarea la vacuum şi apoi a fost spălat pe filtru cu 1 ml etanol, mici porţiuni de apă distilată şi, în final, cu 2-3 ml etanol absolut. După uscare au rezultat 1,90 g produs (η= 31%).

Produsul pur, obţinut după mai multe recristalizări din alcool- benzen, a avut temperatura de topire de 224,5°C. Ceilalţi bisnitrofenilarileteri înseraţi în tabelul 1 au fost obţinuţi în mod similar.

Metode experimentale

Spectrele de absorbţie în UV au fost realizate cu aparate Beckman DK-2A şi Spekord UV-Vis (Carl Zeiss Jena) folosind soluţii în etanol de concentraţie circa 10^{-5}M. Măsurătorile au fost făcute în cuve de 1 sau 0,5 cm, la temperatura camerei.

Spectrele de absorbţie în infraroşu au fost efectuate cu un spectrograf Spekord IR-75 folosind tehnica pastilării cu KBr.

Spectrele de ^{1}HRMN au fost realizate cu un spectograf Varian de 60Mz (EM 360/390 L), folosind ca solvent DMSO, iar ca standard intern tetrametilsilanul.

Analiza elementară a fost executată în tehnica semimicro, după Gustav Riedel.

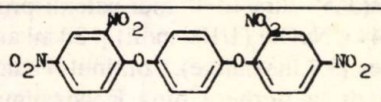
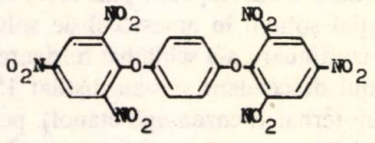
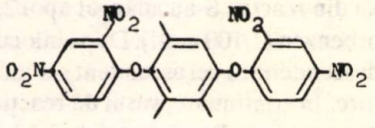
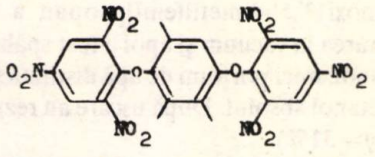
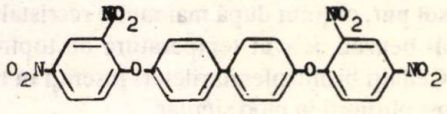
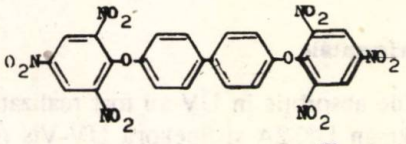
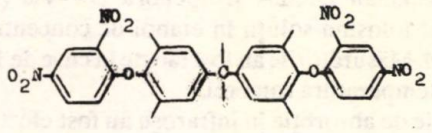
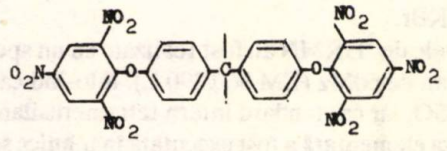
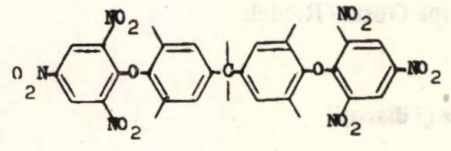
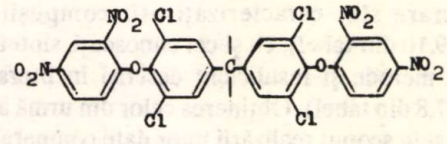
Rezultate şi discuţii

În lucrare sînt caracterizaţi atît compuşii noi (nr.3,4,6,9,10 din tabel), cît şi cei cunoscuţi, sintetizaţi prin alte metode şi insuficient descrişi în literatură (nr.1,2,5,7,8 din tabel). Obţinerea celor din urmă a fost necesară şi în scopul realizării unor date comparative.

Bisnitrofenilarileterii obţinuţi sînt compuşi solizi, cristalizaţi, coloraţi în galben. Sînt solubili în dioxan şi acetonă. Solubilitatea în alcool sau benzen este mai redusă, în funcţie de structura lor moleculară.

Tabelul 1

PRODUŞI DE CONDENSARE AI DI- ŞI TRINITROCLORBENZENULUI CU BISFENOLI

	Compusul	C % calculat găsit	H % calculat găsit	N % calculat găsit	T.t., °C	λ_{max} / ε_{max}			η, %
1.		48,88 48,82	2,28 2,56	12,66 12,60	241,5 dioxan	400	372	287	38
2.		40,61 41,18	1,52 1,93	15,79 15,73	inf.* 330 acetonă	400 $3,8.10^2$	356 $6,4.10^3$	256 $3,5.10^3$	26
3.		52,05 51,00	3,30 3,67	11,57 11,38	inf. 300° $CHCl_3$	400 $1,5.10^3$	282 $1,7.10^4$	249 $1,8.10^4$	24
4.		43,89 44,02	2,43 2,85	14,63 14,91	inf. 250	400 $1,3.10^4$	368 $1,5.10^4$	358 $1,6.10^4$	33
5.		55,60 55,27	2,72 2,53	10,81 10,43	230 234 alc. benzen				64
6.		47,37 47,79	1,98 2,01	12,17 12,25	262 alc. benzen	8			71
7.		60,38 60,08	4,58 4,88	9,08 8,98	224,5 acetonă	-	-	280 10^5	31
8.		49,85 49,87	2,79 3,06	12,95 13,03	228,5 alc. benzen	406 $8,6.10^3$	360 $9,7.10^3$	261	18
9.		52,69 52,68	3,71 3,98	11,83 12,16	208,5 alc. benzen	450 10^3	360 6.10^3	268 $2,1.10^4$	30
10.		47,01 46,00	2,42 2,47	11,09 11,63	inf.	-	-	-	7,58

* Ifuzibil pînă la temperatura menţionată, cînd începe degradarea. Solventul folosit la purificare.

Analiza cromatografică în strat subţire, pe silicagel activat o oră la 110°C, folosind ca developanţi amestecuri de eter de petrol-toluen la diferite rapoarte, iar pentru detectare vapori de reactiv Dragendorf sau fenazină, acetonă, a confirmat puritatea compuşilor obţinuţi.

Spectre de excitaţie electronică

Analiza spectrelor de absorbţie în UV ale tetranitro- şi hexanitrobiseterilor studiaţi a permis următoarele constatări:

1,4-Bis(2',4'-dinitrofenoxi)benzenul şi 2,2-bis[4'-(2",4",6"- trinitrofenoxi)fenil]propanul prezintă un umăr comun situat în jur de 294 nm, mai intens în cazul 1,4-bis(2',4'- dinitrofenoxi)benzenului.

1,4-Bis(2',4'-dinitrofenoxi)benzenul prezintă o inflexiune în jur de 347 nm în soluţii mai concentrate, iar la 1,4-bis(2',4',6'- trinitrofenoxi)benzen spectrul prezintă două maxime clare, la 366 şi 401 nm.

În spectrele 2,2bis[4'-(2",4"-dinitrofenoxi)-3',5'-dimetilfenil]propanului şi 2,2-bis[4-(2',4',6'- trinitrofenoxi)fenil]propanului se constată intensificarea benzilor din vizibil odată cu creşterea gradului de substituţie. Trebuie subliniat că prima bandă de absorbţie a 2,2-bis[4'- (2",4",6"-trinitrofenoxi)-3',5'dimetilfenil]propanului este mult deplasată batocrom faţă de cea a 2,2-bis[4'-(2",4",6"- trinitrofenoxi)fenil]propanului.

Comportările spectrale ale compuşilor menţionaţi se pot interpreta ţinînd seamă de natura şi efectele substituenţilor. Este cunoscut faptul că într-o moleculă aromatică, avînd grefate grupe nitro, cu un puternic efect-E, acestea se comportă ca acceptori de electroni faţă de alte grupe donoare de electroni, deşi oxigenul, ca element cu electronegativitate marcată, cedează mai greu electronii săi. Deci, este de aşteptat ca, în cazul biseterilor sintetizaţi, să apară un slab transfer intramolecular de sarcină, care să se intensifice odată cu creşterea numărului de grupe nitro.

Interacţiunea grupelor nitro cu sistemul π aromatic al moleculei va fi diferită în funcţie de poziţia acestor grupe faţă de oxigenul eteric.

Substituţia în poziţia orto, putînd provoca împiedicări sterice, limitează coplanaritatea moleculei şi are ca efect micşorarea gradului de acoperire a orbitalilor $p\pi$. Burawoy şi Chamberlam [18] au demonstrat existenţa acestui tip de inhibiţie a conjugării între nucleul aromatic şi perechea de electroni neparticipanţi de la atomul de oxigen în anisolul substituit, prin întărirea benzii de absorbţie de la 270 nm sau în apropierea acestei valori, care este slab influenţată şi de auxocromul -O-C_2H_5. Diminuarea intensităţii acestei benzi în anisolul 2,4,6-trisubstituit este atribuită dificultăţii grupei metil de a ajunge în planul ciclului benzenic. În spectrul eterilor diarilici superiori s-a constatat acest efect [19].

Existenţa grupelor metil în moleculă determină o uşoară deplasare batocromă, cu excepţia benzii din regiunea 258 - 256 nm, care este deplasată hipsocrom. Substituţia inelului benzenic cu una sau mai multe grupe metil are ca urmare apariţia unui efect batocrom la benzile benzenoidice, datorat unui efect de hiperconjugare.

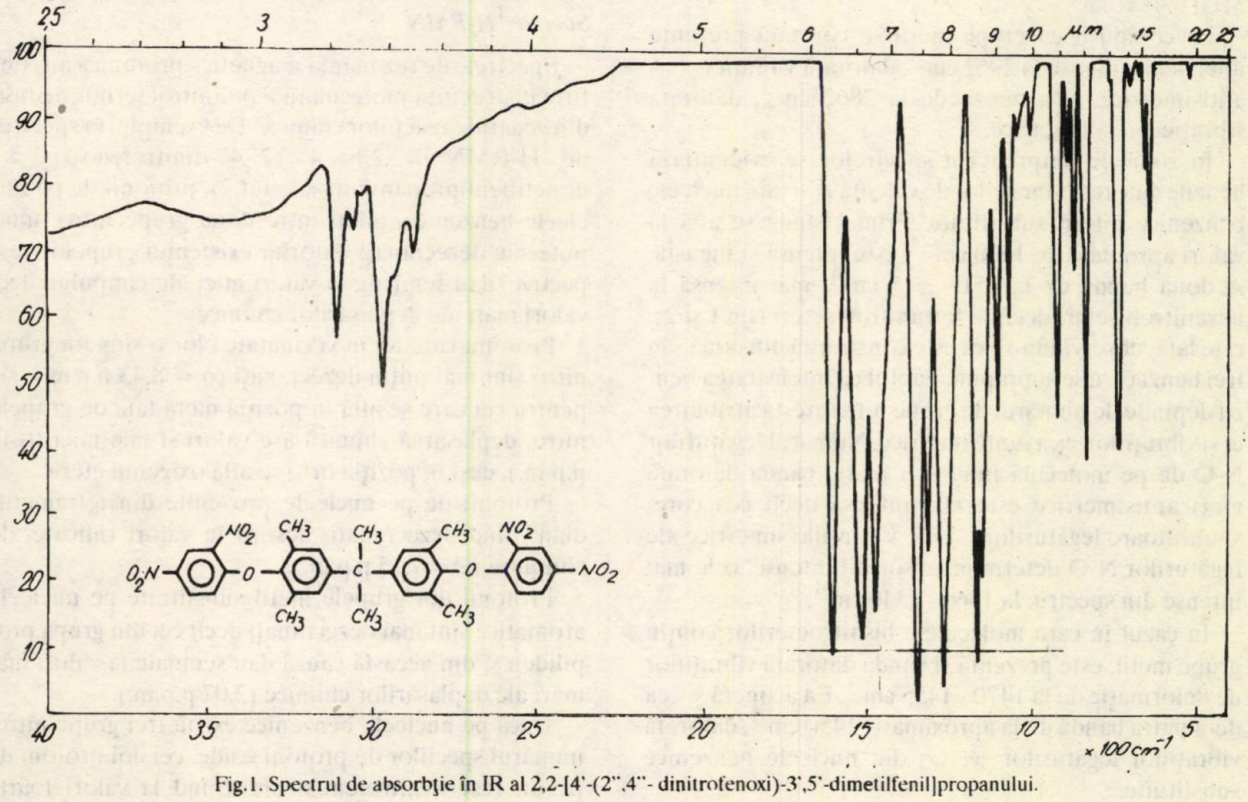


Fig.1. Spectrul de absorbţie în IR al 2,2-[4'-(2",4"- dinitrofenoxi)-3',5'-dimetilfenil]propanului.

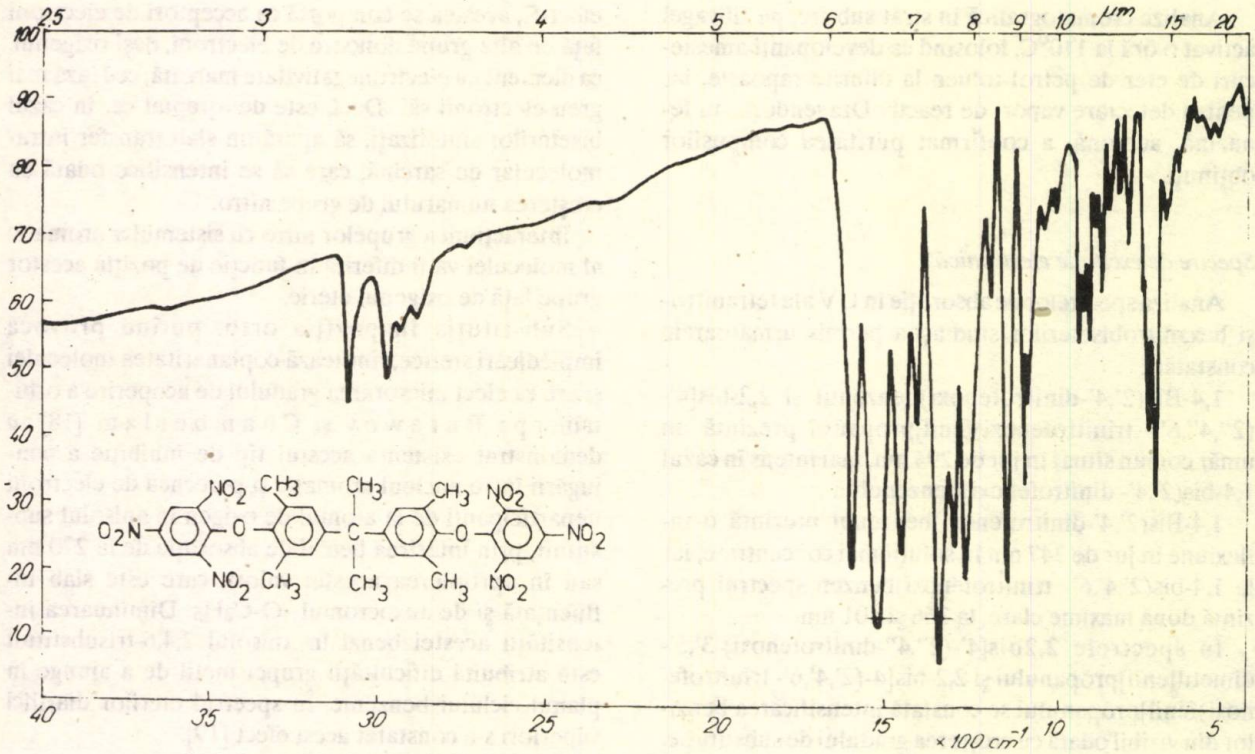


Fig.2. Spectrul de absorbţie în IR al 2,2-bis[4'-(2",4",6"- trinitrofenoxi)3',5'-dimetilfenil]propanului.

Spectre de rotaţie - vibraţie

În spectrele infraroşii sînt prezentate benzile datorate vibraţiilor ν_{C-H} ale nucleelor benzenice substituite. Se remarcă existenţa unei benzi foarte intense la ≈ 3100 cm^{-1} (fig.1 şi 2) în comparaţie cu alte benzi din regiunea 3100 - 3000 cm^{-1}.

La compuşii cu grupe metil se constată prezenţa unei benzi intense la 2962 cm^{-1}, datorată vibraţiei ν_{C-H} antisimetrice, şi a benzii de la 2862 cm^{-1}, datorată vibraţiei ν_{C-H} simetrice.

În zona de amprentă a spectrelor se evidenţiază benzile datorate vibraţiilor de valenţă ν_{C-C} din nucleele benzenice diferit substituite. Prima bandă se află la valori apropiate de 1600 cm^{-1}; este intensă şi îngustă. A doua bandă de la 1515 ± 5 cm^{-1}, mai intensă la hexanitrobiseteri decît la tetranitrobiseteri (fig.1 şi 2), este lată, observîndu-se că este constituită din două sau trei benzi care se suprapun. Faptul că intensitatea benzii depinde de numărul de grupe nitro atestă atribuirea ei şi vibraţiilor ν_{N-O} antisimetrice. Numărul legăturilor N-O de pe moleculă fiind mai mare, banda datorată ν_{N-O} antisimetrice este mai intensă decît cea corespunzătoare legăturilor C—C. Vibraţiile simetrice ale legăturilor N-O determină absorbţii intense, cele mai intense din spectru, la 1360 - 1340 cm^{-1}.

În cazul în care moleculele bisnitroeterilor conţin grupe metil, este prezentă şi banda datorată vibraţiilor de deformaţie de la 1470 - 1455 cm^{-1}. Ea acoperă şi cea de-a patra bandă de la aproximativ 1450 cm^{-1}, datorată vibraţiilor legăturilor ν_{C-C} din nucleele benzenice substituite.

Caracteristică pentru biseteri este banda eterică, datorată vibraţiilor de valenţă ν_{C-O} antisimetrică, care este intensă şi se află la valori mai mari la eterii conţinînd grupe nitro în poziţiile 2' şi 6' şi la valori mai mici la eterii conţinînd o singură grupă nitro în poziţia 2 (fig.1 şi 2).

Spectre ^{1}H-RMN

Spectrele de rezonanţă magnetică protonică au confirmat structura moleculară a polinitroeterilor dedusă din ecuaţiile reacţiilor chimice. De exemplu, în spectrul de ^{1}H-RMN al 2,2-bis-4'- (2",4"-dinitrofenoxi)-3',5'-dimetilfenilpropanului (tabelul 2), protonii de pe nucleele benzenice, aflaţi între două grupe nitro, fiind puternic dezecranaţi datorită existenţei grupelor respective, dau semnale la valori mici ale cîmpului, deci valori mari ale deplasărilor chimice.

Protonii care au în vecinătatea lor o singură grupă nitro sînt mai puţin dezecranaţi (δ = 8,43 p.p.m.), iar pentru cei care se află în poziţia meta faţă de grupele nitro, deplasarea chimică are valori şi mai mici (6,41 p.p.m.), deşi în poziţia orto se află oxigenul eteric.

Protonii de pe nucleele provenite din tetrametildian, fiind dezecranaţi, absorb la valori ridicate ale cîmpului (δ= 7,15 p.p.m.).

Protonii din grupele metil substituite pe nucleele aromatice sînt mai dezecranaţi decît cei din grupa propiliden şi din această cauză dau semnale la valori mai mari ale deplasărilor chimice (2,07 p.p.m.).

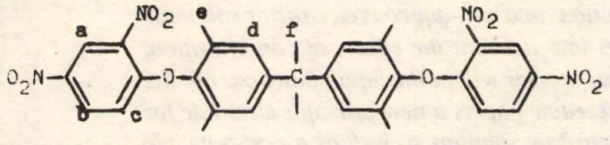
Dacă pe nucleele benzenice există trei grupe nitro, numărul speciilor de protoni scade, cei doi protoni de pe un rest trinitrofenoxi absorbind la valori foarte

apropiate de ale protonului dintr-o grupă dinitro.

Protonii aromatici de pe nucleele benzenice provenite de la tetrametildian (d) au în cazul tetranitroderivatului datorită efectului de cîmp diferit al grupelor nitro, transmis prin puntea eterică (tabele 2 şi 3), δ mai mari decît în cazul hexanitroderivatului.

Tabelul 2

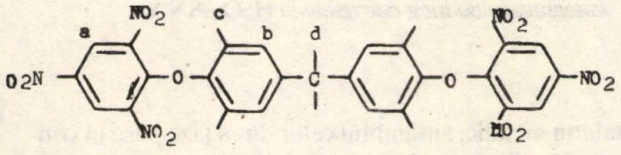
VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU 2,2-BIS[4'-(2",4"-DINITROFENOXI)-3',5'-DIMETILFENIL]PROPAN ÎN $CDCl_3$



δ, p.p.m.	Nr.de protoni	Multiplicitate	Atribuire
9,10	2	dublet	a
8,43	2	dublet de dubleţi	b
6,81	2	dublet	c
7,15	4	singlet	d
2,07	12	singlet	e
1,57	6	singlet	f

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU 2,2-BIS[4'-(2",4",6"- TRINITROFENOXI)-3',5'-DIMETILFENIL]PROPAN ÎN $CDCl_3$



δ, p.p.m.	Nr.de protoni	Multiplicitate	Atribuire
9,12	4	singlet	a
6,87	4	singlet	b
2,05	12	singlet	c
1,60	6	singlet	d

Concluzii

Prin atacul nucleofil al ionilor fenoxid, obţinuţi anhidrii, din hidrochinonă, 4,4'-dihidroxibifenil, 2,2-bis(4'hidroxifenil)propan şi 2,2-bis(2,6-dimetil-4- hidroximetil)propan şi hidroxid de sodiu, prin distilarea azeotropă a apei, rezultată din reacţie, asupra 2,4- dinitroclorbenzenului şi 2,4,6-trinitroclorbenzenului rezultă bisnitrofenilarileterii corespunzători.

Structura moleculară a bisnitrofenilarileterilor, dedusă din ecuaţiile reacţiilor de sinteză, se verifică de spectrele de absorbţie în IR, în UV şi de ^{1}HRMN.

Bibliografie

1. BOWMAN, N.J. şi PROELL, W., Brevet S.U.A. 3.015.570, 1962. CA 56, 1962, p.11873 i.
2. KRAUS, W., Brevet francez 1.479.585, 1967. CA 67, 1967, p. 116714y.
3. STROGANOV, V.F., SMIRNOV, S.P. şi MOSACHINSKAYA, N.K. Vopr. Him. Tekhnol. 35, 1974, p.105.
4. BOWMAN, N.J., şi PROELL W., Brevet S.U.A. 2.999.033, 1961. CA 57, 1962, p.2487 b.
5. HACKEL, Y., ADANSKA, G. şi RUSEK, Y., Bul. Wajscowey Acad. Techn. 108, 1961, p.81, CA 57, 1962, p. 11074 e.
6. OKON, K. şi ALUCHNA G., Biul. Wajscowey Acad. Techn. J. Dòbrowskiego 7, 1957, p.49, CA 53, 1957, p. 4181 c.
7. REINHEINER, J.D., DOUGLASS, J.P., LEISTER, H. şi VOEKEL, N.B., J.Org. Chem. 22, 1957, p.1743
8. DOSIOS, H.M.C. şi TSATSAS, TH., Compt. rend, 180, 1925, p. 1275.
9. SMIRNOV, S.P. şi STROGANOV, V.F., Brevet U.R.S.S., 237.860, 1960 CA 71, 1969, p.49552 m
10. ADANSKA, G. şi OKON, K., Rocz.Chem. 42, nr.10, 1968, p.1681.
11. KRAUS, W., J., Brevet elveţian 396.938, 1966. CA 65, 1967, p. 13609 d.
12. VILLAESCUSA, F.W., ş.a. Brevet S.U.A. 474.560, 1974. CA 82, 1975, p.155-782 y
13. JASNO, Y., NAKI, A.H., INKAI, M. şi KAN, T., Brevet japonez 69.14.334, 1969. CA 71.61.0009 x
14. OKON, K., Bull.Acad.polon. Sci. Ser. Sci. Chim. geol. et geograph. 6, 1958, p.319
15. IOVU, M. şi ISPAS, F., Rev.Chim. (Bucureşti), 2, 1974, p.102.
16. IOVU, M. şi NICOLAU, N., Rev.Roumaine Chim. 16, 1971, p. 1919.
17. IOVU, M., Rev.Roumaine Chim., 16, 1971, p. 12123.
18. BURAWOY, A. şi CHAMBERLAIN, J.T., J. Chem. Soc., 1952, p.2310.
19. DAHLGARD, M. şi BREWSTER, R.Q. J.Am.Chem.Soc. 80, 1958, p. 5861.

Intrat în redacţie: 14.IV.1989

NICOLAE BONCIOCAT
MIRCEA BORDA
EMIL PAPADOPOL
LUCICA BACIU

Metodă şi electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii

IV. Determinarea concomitentă a conductivităţii electrice şi a conţinutului de solvent neapos în soluţii electrolitice cu amestecuri miscibile apă-solvent neapos.

C.Z.: 543.257:541.133

In previous papers a new expression of the diffusion potential has been deduced, applicable to the liquid junctions between aqueous electrolytic solutions and non-aqueous electrolytic solutions with water miscible solvents. This expression takes into account the effects of concentration, mobility and standard chemical potential of all ionic species within the liquid junction. On the basis of this expression we have grounded in our preceding papers a new-principle electrode for determining the conductivity (χ) of an aqueous electrolytic solution, as well as a new-principle electrode for determining the percentage (p) of a water miscible non-aqueous solvent (NAS) in H_2O + NAS(p) mixtures. In this paper, a new-principle electrode for determining concomitantly, in electrolytic solutions with miscible H_2O + NAS(p) mixtures, the conductivity χ and the percentage p, has been grounded on the basis of the same new expression of the diffusion potential.

В предыдущих работах было выведено новое выражение потенциала диффузии, примени мое для жидких связей между водными и неводными растворами электролитов и смешивающимися с водой растворителями. В этом выражении учитываются эффекты градиентов концентрации, подвижность и стандартный химический потенциал всех ионов, входящих в жидкую связь. На основе упомянутого выражения, в наших предыдущих работах был создан принципально новый электрод для определения проводимости (χ) водного раствора элецтролита, а также принципально новый электрод для определения процента (p) *неводного рассворителя* (SNA) *смешивающегося с водой в смесях* H_2O + S NA(p). *В настоящей работе обо сновывается, на базе того же нового выражения потенциа ла диффузии, принципально новый электрод для одновременного определения проводимос ти χ и процента* p *в растворах электролитов со смешивающимися системами* H_2O +SNA (p).

În lucrările anterioare [1–4] s-a elaborat un electrod principial nou, denumit electrod-sumă (sau de conductivitate), reprezentat prin ansamblul:

$$\text{soluţie specială // soluţie de determinat } (\chi) \qquad (1)$$
$$g_D$$

şi avînd propietatea că tensiunea sa electrică (i.e., tensiunea de difuziune g_D) depinde nernstian de conductivitatea χ, cu o pantă determinată doar de soluţia specială. După cum s-a arătat în lucrarea [3], acest mod de definire a *electrodului-sumă teoretic* (i.e., prin ansamblul (1)) este în acord cu propunerea Comitetului Internaţional de Termodinamică şi Cinetică Electrochimică de a înţelege prin "electrod", de exemplu metal/ion metalic, ansamblul celor două faze puse în contact [5–7]. În aceleaşi lucrări [1–4], s-a înţeles prin electrod-sumă practic lanţul electrochimic:

$$\begin{array}{lll} \text{electrod intern} & & \text{soluţie de} \\ & \text{/ soluţie specială //} & (2) \\ \text{de referinţă} & & \text{determinat} \\ & g_R \qquad g_D & \end{array}$$

a cărei tensiune electrică g reproduce, făcînd abstracţie de un factor constant, tensiune electrică g_D a electrodului-sumă teoretic (i.e., $g = g_R + g_D$). În fine, s-a înţeles prin *electrod- sumă comercial* orice variantă constructivă care permite includerea electrodului de referinţă şi a soluţiei speciale într- un singur corp şi realizarea unei graniţe de difuziune liberă între soluţia specială şi soluţia de determinat în momentul imersării corpului în cea din urmă.

În lucrare [4], s-a dedus o nouă expresie a tensiunii electrice de difuziune g_D, care extinde formula

Dr.ing.NICOLAE BONCIOCAT, dr.chim.MIRCEA BORDA, fiz.EMIL PAPADOPOL şi ing.fiz.LUCICA BACIU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică - Bucureşti.

Henderson [8–10] la cazul contactelor dintre două soluţii electrolitice cu solvenţi diferiţi, dar miscibili. Această expresie evidenţiază separat, contribuţiile gradienţilor de mobilităţi, respectiv de potenţiale chimice standard ale ionilor, la valoarea tensiunii electrice de difuziune şi conţine următorii trei termeni:

$$g_D = \frac{RT}{F}\frac{\beta^*_{II}-\beta^*_I}{\beta_{II}-\beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} - \frac{RT}{F}\sum_k\frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)d\,\ln u_k(x) + \frac{1}{F}\sum_k\frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)d\,\mu_k^o(x) \quad (3)$$

În această expresie, x reprezintă fracţia de amestecare Henderson [8–10] a celor două soluţii electrolitice puse în contact (I/II) şi variază în interiorul graniţei de fază de la 0 la 1, i.e., x are semnificaţia: într-un ml de amestec, x ml sînt din soluţia II şi 1-x ml din soluţia I. Cît priveşte mărimile: β, β^* ele au semnificaţiile [11, 12]:

$$\beta = \Sigma\, c_k u_k;\ \beta^* = \Sigma\, c_k u_k / z_k; \quad (3')$$

unde u_k, c_k, z_k reprezintă mobilitatea relativă, (Ω^{-1}, cm^2, ech^{-1}), concentraţia (ech/l), respectiv valenţa algebrică a ionului k.

Primul termen din expresia (3) reprezintă expresia Henderson, scrisă însă cu ajutorul mărimilor globale β, β^*, şi corespunde situaţiei în care cele două soluţii electrolitice au acelaşi solvent ($d\,\mu^o_k = 0$), iar mobilităţile ionilor rămîn practic constante prin graniţa de fază [$d \ln u_k(x) = 0$]. Integralele care apar în ceilalţi doi termeni sînt integrale Stieltjes [13], în care funcţiile de integrat sînt numerele de transport

$$t_k(x) = c_k(x)u_k(x)/\sum_k c_k(x)\,u_k(x),$$

iar $\ln u_k(x)$, $\mu^o_k(x)$ sînt funcţiile cu variaţie mărginită în raport cu care se face operaţia de integrare.

Pentru deducerea expresiei (3) s-au folosit următoarele ipoteze [4]:

$$c_k(x) = c_{kI} + (c_{kII} - c_{kI})x\ ;\quad 0 \le x \le 1 \quad (4)$$

$$d\,a_k(x)/a_k(x) = d\,c_k(x)/c_k(x) \quad (4')$$

$$c_k(x)\,u_k(x) = c_{kI}u_{kI} + (c_{kII}u_{kII} - c_{kI}u_{kI})\,\varphi(x) \quad (4'')$$

funcţia $\varphi(x)$ putînd fi orice funcţie continuă care satisface condiţiile bilocale:

$$\varphi(0) = 0;\ \varphi(1) = 1 \quad (4''')$$

Se menţionează că pentru deducerea formulei clasice Henderson se folosesc ipotezele (4), (4'), împreună cu ipotezele:

$$u_k(x) = \text{const.} \quad (5)$$
$$\mu_k(x) = \text{const.} \quad (5')$$

Prin urmare, formula (3) reprezintă o extindere a formulei Henderson cu un pronunţat caracter de generalitate, întrucît pentru deducerea ei se renunţă total la ipoteza restrictivă (5'), iar cealaltă ipoteză restrictivă (5) se înlocuieşte cu ipoteza mult mai generală (4'') în care restricţia rămasă provine doar din faptul că funcţia $\varphi(x)$ este aceeaşi, indiferent de natura speciei ionice k.

Consideraţii teoretice

Se introduc mărimile:

$$\mu_{kou}(x) = \mu_{ko}(x) - RT\ln u_k(x) \quad (6)$$

care reunesc potenţialele chimice standard (mărimi termodinamice) şi mobilităţile (mărimi cinetice) ionilor, permiţînd simplificarea relaţiei (3) în forma:

$$g_D = \frac{RT}{F}\frac{\beta^*_{II}-\beta^*_I}{\beta_{II}-\beta_I}\ln\frac{\beta_{II}}{\beta_I} + \frac{1}{F}\sum_k\frac{1}{z_k}\int_o^1 t_k(x)d\,\mu_{kou}(x) \quad (7)$$

se consideră lanţul electrochimic:

$$\underset{I}{Pt\,|\,C\nu_1A\nu_2(c),O/R,H_2O}\,//\,\underset{g_D}{C^*A^*(S),H_2O} + \underset{II}{SNA(p)} \quad (8)$$

format dintr-un fir de platină imersat într-o soluţie electrolitică apoasă, în care electrolitul este $C\nu_1A\nu_2$ şi care mai conţine cuplul redox O/R, soluţie aflată în contact cu o altă soluţie electrolitică, în care solventul este un amestec de apă şi solvent neapos (SNA) miscibil cu apa, iar electrolitul este C^*A^*. S şi c sînt concentraţii (echiv/l), iar p este procentul de SNA în amestecul miscibil H_2O + SNA.

Fie că sînt îndeplinite condiţiile:

$$c_O,\ c_R << c;\ S << c. \quad (9)$$

în care c_O, c_R reprezintă concentraţiile speciilor O şi R. Atunci, conform relaţiilor (3'), se obţine:

$$\beta_I \sim c\,(u_{CI} + u_{AI});\ \beta^*_I \sim c\,(u_{CI}/z_C - u_{AI}/|z_A|)\quad(10)$$

$$\beta_{II} = S(u_{C^*II} + u_{A^*II});\ \beta^*_{II} = S\,(u_{C^*II} - u_{A^*I})\quad(10')$$

unde în relaţiile (10), avînd în vedere primele inegalităţi (9) şi faptul că mobilităţile ionilor sînt de acelaşi ordin de mărime, s-au neglijat contribuţiile ionilor electrolitului redox. În continuare, ţinînd cont de ultima inegalitate (9), rezultă:

$$\beta^*_{II} - \beta^*_I = -c\,(u_{CI}/z_C - u_{AI}/|z_A|) \qquad (11)$$
$$\beta_{II} - \beta_I = -c\,(u_{CI} + u_{AI})$$

şi astfel relaţia (7) devine:

$$g_D = \frac{RT}{F}\,\frac{u_{CI}/z_C - u_{AI}/|z_A|}{u_{CI} + u_{AI}}\ln\frac{S(u_{C^*II} + u_{A^*II})}{c(u_{CI} + u_{AI})} +$$

$$+\frac{1}{F}\sum_k \frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)\,d\,\mu_{kou}(x) \qquad (12)$$

Cum toate relaţiile prezentate s-au dedus presupunîndu-se că mediile I şi II sînt suficient de diluate, pentru ca electroliţii să fie practic total disociaţi, din relaţiile (10), (10') rezultă:

$$\beta_{II} = \chi(p);\ \beta_I = \chi_R \qquad (13)$$

unde $\chi(p)$, χ_R sînt conductivităţile soluţiilor II, respectiv I. Cu aceste precizări, relaţia (12) se scrie:

$$g_D \sim a + b\ln\chi(p) + \frac{1}{F}\sum_k \frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)\,d\,\mu_{kou}(x) \quad (14)$$

în care:

$$b = \frac{RT}{F}\,\frac{u_{CI}/z_C - u_{AI}/|z_A|}{u_{CI} + u_{AI}} \approx$$

$$\approx \frac{RT}{F}(t_{CI}/z_C - t_{AI}/|z_A|) \qquad (14')$$

$$a = -b\ln\chi_R$$

Aproximaţia din (14') se justifică, întrucît contribuţia termenilor cu indicii O şi R este neglijabilă:

$$t_{CI} = c\,u_{CI}/(cu_{CI} + cu_{AI} + c_O u_{OI} + c_R u_{RI}) \approx$$

$$\approx u_{CI}/(u_{CI} + u_{AI}) \qquad (15)$$

şi analog:

$$t_{AI} \approx u_{AI}/(u_{CI} + u_{AI}) \qquad (15')$$

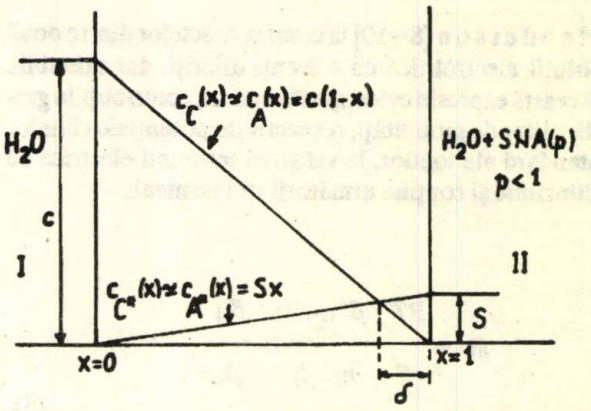


Fig.1 Profilurile de concentraţie (în ech/l ale ionilor în graniţa de fază Henderson $C_{\nu_1}A_{\nu_2}(c),O/R,H_2O//C^*A^*(S),H_2O+SNA(p)$. Nu sînt arătate profilurile de concentraţie ale speciilor ionice O, R, concentraţiile lor fiind presupuse neglijabile faţă de c.

Înainte de a explicita suma din membrul drept al relaţiei (12) se analizează profilurile de concentraţie ale ionilor în graniţa de fază Henderson dintre cele două medii, I şi II. În figura 1 sînt prezentate aceste profiluri, împreună cu ecuaţiile de tip (4), care le descriu. După cum se vede, concentraţiile celor patru ioni devin egale pentru o valoare a fracţiei de amestecare care reprezintă soluţia ecuaţiei:

$$c\,(1 - x) = S\,x \qquad (16)$$

i.e., pentru [vezi a doua inegalitate (9)]:

$$x = 1/(1 + \frac{S}{c}) \approx 1 - \frac{S}{c} \qquad (16')$$

Prin urmare, zona Henderson se împarte în două părţi. În prima parte ($0 \le x \le 1 - \delta$; $\delta = S/c$) se poate considera că doar ionii electrolitului $C_{\nu_1}A_{\nu_2}$ contribuie la valoarea sumei din membrul drept al relaţiei (14), numerele de transport ale celorlalţi ioni fiind neglijabile, practic pe tot cuprinsul acestei zone. În cea de-a doua parte ($1 - \delta \le x \le 1$), numerele de transport ale ionilor electrolitului C^*A^* devin importante, dar, din cauză că în această zonă (extrem de îngustă) solventul este practic identic cu solventul din mediul II, variaţiile corespunzătoare $d\,\mu_{kou}$ sînt practic nule şi, ca urmare, se poate neglija contribuţia zonei ($1 - \delta \le x \le 1$) la valoarea sumei amintite. Rezultă astfel:

$$\sum_k \frac{1}{z_k}\int_0^1 t_k(x)\,d\,\mu_{kou}(x) \approx$$

$$\approx \frac{1}{z_C}\int_0^1 t_C(x)\,d\,\mu_{Cou}(x) - \qquad (17)$$

$$-\frac{1}{|z_A|}\int_0^1 t_A(x)\,d\,\mu_{Aou}(x) -$$

În continuare, exprimînd pe $\mu_{kou}(x)$ în funcţie de compoziţia amestecului de solvenţi, se obţine:

$$\mu_{kou}(x) = \mu_{kou}(x)\,[H_2O + SNA(px)] \qquad (18)$$

Pentru o valoare mică a lui p, se poate dezvolta pe $\mu_{kou}\,[H_2O + SNA(px)]$ în serie, în raport cu x şi, reţinînd doar primii doi termeni (i.e., folosind aproximaţia liniară), rezultă:

$$\mu_{kou}\,[H_2O + SNA(px)] \approx \mu_{kou}\,(H_2O) + \Delta_{kou}(p)x \qquad (18')$$

unde:

$$\Delta_{kou}(p) = \mu_{kou}(p) - \mu_{kou}\,(H_2O) \qquad (18'')$$

Relaţiile (18)-(18") duc atunci la:

$$d\,\mu_{kou}(x) \approx \Delta_{kou}(p)dx \qquad (19)$$

şi, în continuare, din (17) şi (14) se obţine pentru g_D expresia:

$$g_D \approx a + b\ln\chi(p) + \frac{1}{F}\left[\frac{\Delta_{Cou}(p)}{z_C}\int_0^1 t_C(x)dx - \frac{\Delta_{Aou}(p)}{|z_A|}\cdot\int_0^1 t_A(x)d(x)\right] \qquad (20)$$

Dar, după unele calcule elementare (vezi şi fig.1):

$$t_C(x) = \frac{c(1-x)}{c(1-x)\dfrac{u_C(x)+u_A(x)}{u_C(x)} + S_x\dfrac{u_{C^*}(x)+u_{A^*}(x)}{u_C(x)}} \qquad (21)$$

Avînd în vedere că, în primă aproximaţie, variaţia mobilităţilor ionilor cu modificarea compoziţiei solventului nu depinde de natura speciei ionice, se vor accepta ipotezele:

$$\frac{u_C(x)+u_A(x)}{u_C(x)} \approx \frac{u_C(0)+u_A(0)}{u_C(0)} \approx \frac{1}{t_{CI}} \qquad (22)$$

$$\frac{s}{c}\,\frac{u_{C^*}(x)+u_{A^*}(x)}{u_C(x)+u_A(x)} = \varepsilon \qquad (22')$$

unde este ε o mărime practic constantă şi foarte mică($\varepsilon << 1$)

Relaţia (21) devine astfel:

$$t_C(x) \approx t_{CI}\frac{1-x}{1-x+\varepsilon x} \qquad (23)$$

şi analog:

$$t_A(x) \approx t_{AI}\frac{1-x}{1-x+\varepsilon x} \qquad (23')$$

Revenind la expresia (20) a tensiunii de difuziune g_D şi efectuînd cele două integrale din membrul drept, se obţine:

$$g_D \approx a + b\ln\chi(p) + \frac{1}{F}\left[\Delta_{Cou}(p)\frac{t_C^I}{z_C} - \Delta_{Aou}(p)\frac{t_A^I}{|z_A|}\right]\cdot\left[\frac{1}{\varepsilon-1}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon-1}\ln\varepsilon - 1\right)\right] \qquad (24)$$

Pe de altă parte, dezvoltînd în serie mărimile μ_{Cou} şi μ_{Aou} şi folosind iarăşi aproximaţia liniară, se va putea scrie:

$$\Delta_{Cou}(p) = \mu_{Cou}(p) - \mu_{Cou}(H_2O) \approx B_{Cou}\,p \qquad (25)$$

$$B_{Cou}\,p = \frac{d\,\mu_{Cou}(p)}{dp} \approx \text{const} \qquad (25')$$

respectiv:

$$\Delta_{Aou}(p) = \mu_{Aou}(p) - \mu_{Aou}(p)\,(H_2O) \approx B_{Aou}\,p \qquad (26)$$

$$B_{Aou}\,p = \frac{d\,\mu_{Cou}(p)}{dp} \approx \text{const} \qquad (26')$$

Ţinînd cont de faptul că:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\frac{1}{\varepsilon-1}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon-1}\ln\varepsilon - 1\right)\right] = 1 \qquad (27)$$

rezultă că, pentru ε suficient de mic (e.g., $\varepsilon \le 10^{-2}$), tensiunea electrică de difuziune are expresia:

$$g_D \approx a + b\ln\chi(p) + \lambda p \qquad (28)$$

unde:

$$\lambda = \frac{1}{F}\left[B_{Cou}\frac{t_{CI}}{z_C} B_{Aou}\frac{t_{AI}}{|z_A|}\right) \approx const \qquad (28')$$

Evident, intervalul $(0, p)$ în care se poate folosi aproximaţia $\lambda \approx$ const., trebuie determinat experimental.

În realitate, lanţul electrochimic este:

$$\underset{I}{Pt|C\nu_1A\nu_2(c)}, O/R,H_2O//\underset{II}{C'\nu_1'A'\nu_2'(S),} \quad \underset{g_D}{}$$

$$C''\nu_1''A''\nu_2''(S''),...H_2O + SNA(p) \qquad (29)$$

unde electroliţii $C\nu'_1, A\nu'_2$, $C\nu''_1$, $A\nu''_2$,... ca şi concentraţiile lor S', S",... nu se cunosc. Oricum, lanţul electrochimic real (29) poate fi echivalat cu un lanţ ipotetic (8). Într-adevăr, teoretic, există o soluţie electrolitică cu acelaşi solvent H_2O + SNA(p) şi un electrolit ipotetic 1-1 valent C^*A^* în concentraţia S = S' + S" + ..., ai cărui ioni satisfac, prin mobilităţile lor, sistemul:

$$S'(u_{C'II} + u_{A'II}) + S''(u_{C''II} + u_{A''II}) + ... = S\,(u_{C^*II} + u_{A^*II}) \qquad (30)$$

$$S'\left(\frac{u_{C'II}}{z_{C'}} - \frac{u_{A'II}}{|z_{A'}|}\right) + S''\left(\frac{u_{C''II}}{z_{C''}} - \frac{u_{A''II}}{|z_{A''}|}\right) + ... = S\,(u_{C^*II} + u_{A^*II}) \qquad (30')$$

$$S = S' + S'' + - - - \qquad (30'')$$

O astfel de soluţie electrolitică este echivalentă cu aceea care reprezintă mediul II din lanţul electrochimic (29), întrucît, ambele - avînd aceleaşi valori pentru cele două mărimi β_{II}, β_{II}^* (deoarece aceasta este semnificaţia celor două ecuaţii (30), (30')) duc la aceeaşi expresie (28) pentru g_D.

Partea experimentală

S-au studiat pile de concentraţie cu transport de tipul:

$$\underset{g_{R1}}{Pt|C\nu_1A\nu_2(c)}, O/R,H_2O//\underset{g_{D1}}{C^*A^*(S)}, H_2O +$$

$$+ SNA(p)//\underset{g_{D2}}{\overline{C\nu_1}\,\overline{A\nu_2}(c)}, O/R,H_2O//\underset{g_{R2}}{|\,Pt} \qquad (31)$$

Tensiune alectrică a unei astfel de pile este dată de relaţia: (vezi (28))

$$U(\chi, p) = g_{R1} + g_{D1} - g_{R2} - g_{D2} \approx g_{R1} - g_{R2} + a_1 - a_2 + (b - \bar{b})\ln\chi(p) + (\lambda - \bar{\lambda})p \qquad (32)$$

unde: g_{R1}, respectiv g_{R1}, reprezintă diferenţele dintre potenţialul Galvani intern al firului de platină din stînga, respectiv dreapta, şi potenţialul Galvani intern al soluţiei apoase $C\nu_1A\nu_2(c)$, respectiv $\overline{C\nu_1}\,\overline{A\nu_2}(c)$.

Pentru p = 0, relaţia (32) devine:

$$U(\chi, 0) \approx g_{R1} - g_{R2} + a_1 - a_2 + (b - \bar{b})\ln\chi(0) \qquad (32')$$

şi deci:

$$U(\chi, p) - U(\chi, 0) \approx (\lambda - \bar{\lambda})p + (b - \bar{b})\ln\frac{\chi(p)}{\chi(0)} \qquad (33)$$

În această expresie, mărimile care apar în membrul stîng sînt măsurabile experimental.

Dispozitivul utilizat pentru efectuarea măsurătorilor este reprezentat în figura 2. În vasul *1*, cu pereţi dubli (pentru termostatarea conţinutului), se introduce soluţia electrolitică *7*, corespunzătoare compartimentului median al pilei de concentraţie. În acest mediu se introduc tuburile d e sticlă *3*, prevăzute la extremitatea inferioară cu dopuri cu şlif *4*. Tuburile se umplu cu soluţiile electrolitice *5*, corespunzătoare compartimentelor laterale ale pilei de concentraţie. În aceste soluţii se imersează firele de platină *2*, care se leagă la bornele unui milivoltmetru cu impedanţă de intrare mare.

Pentru început au fost testate diferite cupluri de electroliţi cu scopul de a se obţine o diferenţă $U(\chi, p)$ - $U(\chi, 0)$ cît mai mare, în valoare absolută. S-a lucrat la temperatura camerei. În ambele tuburi 3, concentraţia

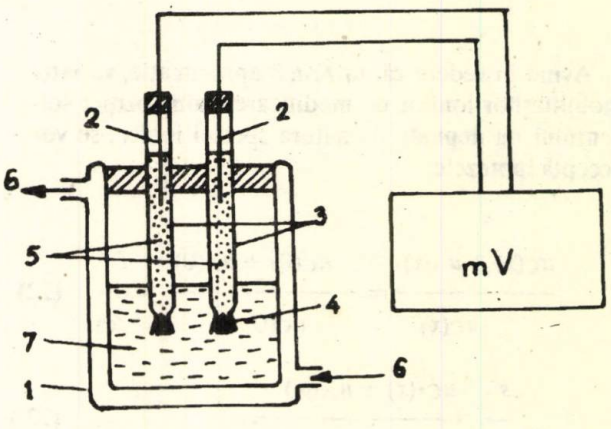


Fig.2 Schema de principiu a instalaţiei experimentale utilizate.

Tabelul 1

VALORILE $|U(\chi,p) - U(\chi,0)|$ ÎN mV PENTRU DIFERITE CUPLURI DE ELECTROLIŢI $-U(\chi,p)U(\chi,0)$, FIIND TENSIUNILE ELECTRICE ALE PILELOR $E_1/NaCl(S),H_2O+C_2H_5OH(p)//E_2$, RESPECTIV $E_1//NaCl(S),H_2O//E_2$, UNDE: E_1 = $Pt/C\nu_1A\nu_2(c),O/R,H_2O$; E_2 = $Pt/C\nu_1A\nu_2(c)$, $O/R,H_2O$; $O/R = [Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$; S = 0,1M; p = 0,1; [O] = [R] = 10^{-3}M; C = 0,5 M.

$C\nu_1A\nu_2$ 0,5 M / $C\nu_1A\nu_2$ 0,5M	$(C_2H_5)_4NCl$	$(C_2H_5)4NBr$	$(C_2H_5)_4N$
LiCl	2,2	1,1	0,0
NaF	2,5	2,2	0,8
NaCl	2,6	1,5	1,1
NaBr	2,7	2,5	1,8
NaI	5,0	4,4	2,6
KCl	4,2	3,7	2,9
KBr	5,5	4,2	2,8
KI	5,8.	5,2	4,1
KNO_3	6,0	-	-
KCH_3COO	6,9	-	-
CsCl	3,9	-	-
CsI	5,7	-	-
NH_4NO_3	3,6	-	-
$(C_2H_5)_4NCl$	0,0	0,5	1,5
$(C_2H_5)_4NBr$	0,5	0,0	1,0
$(C_2H_5)_4NI$	1,5	1,0	0,0

cuplului redox a fost de 10^{-3}M. Cuplul redox utilizat a fost: $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. În toate testele efectuate, compartimentul median a conţinut o soluţie de NaCl 0,1M. Pentru măsurarea tensiunilor s-a folosit milivoltmetrul digital Pracitronic MV 870. Rezultatele obţinute sînt date în tabelul 1.

Ne-am oprit, evident, la ultimul cuplu de electroliţi din tabelul 1. Aşadar, în continuare toate valorile de tensiune au fost măsurate cu pila de concentraţie:

$$(+)Pt|(C_2H_5)_4NCl(c),\ O/R,H_2O//NaCl(S),\ H_2O + C_2H_5OH//KCH_3COO(c),O/R,H_2O//\ |\ Pt\ (-) \qquad (34)$$

Cuplul redox este cel amintit anterior şi a fost utilizat în concentraţia precizată. Concentraţia c a fost menţinută constantă la valoarea 0,5 M. Prin (+), respectiv (–), se indică faptul că electrozii respectivi au fost legaţi la bornele pozitivă (negativă) ale instrumentului de măsură.

Pentru a se verifica relaţia (33), s-au efectuat măsurători la concentraţiile S: 10^{-3}M; $2{,}5.10^{-3}$M; 5.10^{-3}M; $7{,}5.10^{-3}$M; 10^{-2}M; $2{,}5.10^{-2}$M; 5.10^{-2}M şi la procentele de alcool etilic p: 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1. Rezultatele obţinute sînt în tabelul 2. Fiecare valoare reprezintă media aritmetică a unui număr de trei măsurători.

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate, a rezultat că pe intervalul bidimensional experimentat $0 \le p \le 0{,}1$, $10^{-3}\text{M} \le S \le 5.10^{-2}$M tensiunea $U(\chi,p)$ depinde liniar de p, pentru S = const., iar tensiunea $U(\chi,0)$ depinde liniar de ln S. Ecuaţiile dreptelor de regresie şi valorile coeficienţilor de corelaţie liniară respectivi, rezultate prin prelucrarea datelor experimentale din tabelul 2, sînt

Tabelul 2

TENSIUNILE ELECTRICE ÎN mV ALE PILEI DE CONCENTRAŢIE $E_1//NaCl(S),H_2O+C_2H_5OH(p)//E_2$ PENTRU DIFERITE VALORI ALE LUI S ŞI p. $E_1=Pt/(C_2H_5)_4NCl(c)O/R,H_2O$; $E_2=Pt/KCH_3COO(c),O/R,H_2O$; c = 0,5 M; $O/R = [Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[O]=[R] = 10^{-3}$M. E_1 A FOST LEGAT LA BORNA (+) A MILIVOLTMETRULUI

p / 10^3S, M	0,00	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
1	- 17,0	- 18,6	- 20,4	- 21,9	- 23,5	- 25,5
2,5	- 31,0	- 32,6	- 34,0	- 35,3	- 37,0	- 39,1
5	- 41,0	- 42,2	- 43,9	- 44,7	- 46,6	- 48,2
7,5	- 48,1	- 49,6	- 50,9	- 52,5	- 53,9	- 55,5
10	- 52,5	- 54,0	- 55,7	- 57,1	- 58,9	- 60,5
25	- 66,3	- 67,7	- 69,2	- 70,7	- 72,3	- 73,9
50	- 76,9	- 78,2	- 79,7	- 81,2	- 82,3	- 83,8

următoarele:

$S = 10^{-3}MU(\chi,p) = -85{,}03\,p - 16{,}94;\ r = -0{,}995$

$S = 2{,}5.10^{-3}MU(\chi,p) = -77{,}60\,p - 30{,}95;\ r = -0{,}992$

$S = 5.10^{-3}MU(\chi,p) = -71{,}68\,p - 40{,}85;\ r = -0{,}941$

$S = 7{,}5.10^{-3}MU(\chi,p) = -73{,}67\,p - 48{,}07;\ r = -0{,}992$

$S = 10^{-2}MU(\chi,p) = -80{,}07\,p - 52{,}45;\ r = -0{,}996$

$S = 2{,}5.10^{-2}MU(\chi,p) = -76{,}21\,p - 66{,}23;\ r = -0{,}991$

$S = 5.10^{-2}MU(\chi,p) = -68{,}64\,p - 76{,}91;\ r = -0{,}988$

$p = 0U(\chi,0) = -15{,}36 \ln S - 122{,}93;\ r = -0{,}999$

Ultima ecuaţie, $U(\chi,0)$ *vs* ln S, a fost obţinută considerînd drept valori U, corespunzătoare celor şapte valori S utilizate, valorile rezultate făcînd în cele şapte ecuaţii de regresie pe p egal cu zero.

Întrucît fiecare dintre cele şapte analize de regresie liniară a folosit $n = 6$ perechi de valori (p,U), coeficienţii de corelaţie liniară corespund unui număr de grade de libertate $\nu = n - 2 = 4$. Rezultă atunci că ei sînt semnificativi la un coeficient de risc mai mic decît 1%, valorile lor depăşind pe cea din tabel, şi anume 0,9172, pentru $\nu = 4$ şi acest nivel de semnificaţie [14]. Cît priveşte ultimul coeficient de corelaţie liniară, el este şi mai semnificativ, fapt firesc avîndu-se în vedere că analiza de regresie liniară corespunzătoare a folosit valori $U(\chi,0)$ rezultate prin calculul (deci îmbunătăţite), pe baza celorlalte analize de regresie $U(\chi,p)$ vs p efectuate.

Dependenţa liniară $U(\chi,0)$ *vs* ln S obţinută este în perfect acord cu prezicerile relaţiei (32'), căci $\chi(0) = S(u\text{Na} + u\text{Cl})$, iar mobilităţile celor doi ioni variază puţin pe intervalul de concentraţie studiat : $0 \le S \le 5.10^{-2}$M. S-a obţinut astfel pentru diferenţa $b - \bar{b}$ valoarea - 15,36 mV, care va fi folosită în continuare.

Revenind la relaţia (32), ea va fi scrisă pentru două valori χ, $\chi + \Delta\chi$ dar cu acelaşi p, şi se va face apoi diferenţa celor două relaţii rezultate. Se obţine:

$$\Delta U = U(\chi + \Delta\chi, p) - U(\chi + p) \approx \approx (b - \bar{b}) \ln \frac{(\chi + \Delta\chi(p)}{\chi(p)} \qquad (35)$$

Cum, pentru acelaşi p, mobilităţile $u_{Na}(p)$, $u_{Cl}(p)$ rămîn practic neschimbate la modificarea de concentraţie ΔS, relaţia (35) capătă forma:

$$\Delta U \approx (b - \bar{b}) \ln \frac{S + \Delta S}{S} \qquad (35')$$

din care rezultă:

$$S \approx \Delta S / (\exp(\Delta U / (b - \bar{b})) - 1) \qquad (36)$$

relaţie care permite determinarea concentraţiei S din valoarea experimentală ΔU şi care însoţeşte o modificare de concentraţie ΔS impusă, folosind pentru $b - \bar{b}$ valoarea determinată anterior, i.e., - 15,36 mV.

Faptul că dependenţele liniare $U(\chi,p)$ *vs* p obţinute sînt asigurate statistic, prin coeficienţi de corelaţie liniară semnificativi la un coeficient de risc mai mic decît 1 %, dovedeşte că pe intervalul bidimensional studiat valoarea termenului $[(b - \bar{b}) \ln (\chi(p)/\chi(0)]$ din relaţia (33) este neglijabilă faţă de valoarea termenului $U(\chi,0)$. Concluzia este firească, întrucît $U(\chi,0)$ variază între - 16,94 şi - 76,91 mV, cea mai mică valoare fiind deci comparabilă cu valoarea $b - \bar{b}$ = - 15,36 mV, iar:

$$\ln \frac{\chi(p)}{\chi(0)} = \ln \frac{S(u_{Na}(p) + u_{Cl}(p)}{S(u_{Na} + u_{Cl})} \approx - \frac{\Delta}{u_{Na} + u_{Cl}} \qquad (37)$$

diferenţa:

$$\Delta = u_{Na} + u_{Cl} - (u_{Na}(p) + u_{Cl}(p)) \qquad (37')$$

fiind suficient de mică faţă de suma mobilităţilor celor doi ioni în soluţia apoasă respectivă, $u_{Na} + u_{Cl}$, pentru a fi permisă aproximarea făcută [i.e., $\ln (1 - \Delta/(u_{Na}+u_{Cl})) \approx - \Delta/(u_{Na}+u_{Cl})$].

Prin urmare, pe intervalul bidimensional studiat, relaţia (33) poate fi aproximată prin relaţia:

$$U(\chi, p) \approx U(\chi, 0) + (\lambda - \bar{\lambda})p \qquad (38)$$

şi, deci:

$$p \approx \frac{U(\chi, p) + 15{,}36 \ln S + 122{,}93}{\lambda - \bar{\lambda}} \qquad (39)$$

Relaţia (39) permite, deci, determinarea procentului de alcool p, folosind valoarea experimentală $U(\chi,p)$ şi valoarea calculată S [prin relaţia (36)], căci $\lambda - \bar{\lambda}$ reprezintă panta dependenţelor liniare $U(\chi,p)$ *vs* p obţinute [vezi şi relaţia (38)]. Eliminînd dependenţele corespunzîtoare concentraţiilor $S = 5 \cdot 10^{-3}$ M şi $5 \cdot 10^{-2}$M, întrucît lor le-au corespuns cei mai mici coeficienţi de coleraţie, rezultă pentru $\lambda - \bar{\lambda}$ o valoare medie de - 78,516 mV.

Rezumînd determinarea concomitentă a concentraţiei S şi a procentului de alcool etilic p, se presupun următoarele:

- determinarea tensiunii electrice $U(\chi,p) = U(S,p)$ a pilei (34);
- determinarea tensiunii electrice $U(\chi + \Delta\chi, p) = U(s + \Delta S, p)$ a aceleiaşi pile (34), după o modificare cunoscută ΔS de concentraţie;
- calcularea lui S prin formula (36), unde $b - \bar{b}$ = - 15,35 mV, iar $\Delta U = U(S + \Delta S, p) - U(S, p)$;
- calcularea lui p prin formula (39), unde $\lambda - \bar{\lambda}$ = - 78,52 mV.

În tabelul 3 se exemplifică metoda, folosind date experimentale din tabelul 2, şi anume tensiunile pilelor (34) pentru $S = 10^{-3}$M; $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M; $7{,}5 \cdot 10^{-3}$M; 10^{-2}M şi procentele de alcool p = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1. După cum se vede, s-a ales intervalul bidimensional $0 \leq p \leq 0{,}1$; $10^{-3}\text{M} \leq S \leq 10^{-2}\text{M}$ şi nu s-au luat în considerare valorile experimentale care au condus la coeficientul de corelaţie r = - 0,941. Pentru verificarea metodei s-au considerat cunoscute perechile de valori (S,p) pentru $S = 10^{-3}$M; $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M şi toate cele şase valori p şi s-au comparat cu valorile lor (S',p') rezultate prin aplicarea metodei elaborate.

După cum se vede din tabelul 3, s-au folosit cîte două modificări ΔS pentru fiecare dintre cele două concentraţii S cunoscute. Din acest motiv, au rezultat două grupe de cîte şase valori S' pentru fiecare valoare cunoscută S. Cît priveşte p', pentru fiecare valoare p cunoscută au rezultat căte patru valori p'. Prelucrarea statistică a acestor valori S', p' este prezentată în tabelul 4. După cum se vede, în acest tabel sînt date intervalele de încredere $\bar{S'} \pm t\, s_{\bar{S}}$, respectiv $\bar{p'} \pm t\, s_{\bar{p}}$, ale concentraţiilor S', respectiv, procentelor de alcool p', cît şi erorile relative cu care au fost determinate aceste mărimi. Pentru obţinerea intervalelor de încredere $\bar{S'} \pm t\, s_{\bar{S}}$, $\bar{p'} \pm t\, s_{\bar{p}}$, s-au folosit, pentru parametrul Student, valorile t = 4,032 (corespunzătoare unui număr de grade de libertate $\nu = 6 - 1 = 5$ şi unui coeficient de risc α = 0,01, i.e., de 1%), respectiv t = 5,841 (corespunzătoare unui $\nu = 4 - 1 = 3$ şi unui α = 0,01). Pentru fiecare valoare cunoscută S s-au obţinut două intervale de încredere, compatibile între ele (avînd în vedere suprapunerea lor) şi conţinînd fiecare (în interior) valoarea cunoscută respectivă. În privinţa erorilor relative cu care au fost determinate concentraţiile de NaCl, ele intră în limitele întîlnite în mod curent în determinările potenţiometrice. Trecînd la procentele de etanol, pentru fiecare procent p cunoscut s-a obţinut un interval de încredere. După cum rezultă din tabel, procentele de etanol p: 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 sînt conţinute în intervalele de încredere respective, iar

Tabelul 3

DETERMINAREA CONCOMITENTĂ A CONCENTRAŢIEI DE NaCl ŞI A PROCENTULUI DE C_2H_5OH, DIN TENSIUNILE ELECTRICE U, U + ΔU, ALE PILELOR E_1//NaCl(S),H_2O+C_2H_5OH(p)//E2, RESPECTIV E_1//NaCl(S +Δ S),H_2O+C_2H_5OH(p)//E_2, UNDE E_1=Pt/$(C_2H_5)_4NCl$(c),O/R,H_2O; E_2=Pt/KCH_3COO(c),O/R,H_2O; c = 0,5 M; O/R =[$Fe(CN)_6]^{3-}$/[$Fe(CN)_6]^{4-}$; [O] = [R]= 10^{-3}M. E_1 A FOST LEGAT LA BORNA (+) A MILIVOLTMETRULUI; (S,p) VALORI CUNOSCUTE; (S',p') VALORI REGĂSITE PRIN APLICAREA METODEI; $S' \approx \Delta S/(e^{\Delta U/(b-\bar{b})}-1)$;

$$p' \approx \frac{U(S,p) + 15{,}36 \ln S' + 122{,}93}{\lambda - \bar{\lambda}}$$; $b - \bar{b} = -15{,}36$ mV; $\lambda - \bar{\lambda} = -78{,}516$ mV.

10^3S, M	p	U(S,p), mV	10^3(S+ΔS), M	p	U(S+ΔS, p), mV	ΔU, mV	10^3S', M	p'
	0,00	- 17,0		0,00	- 48,1	- 31,1	0,989	$4.42.10^{-3}$
	0,02	- 18,6		0,02	- 49,6	- 31,0	0,996	0,023
1	0,04	- 20,4	1	0,04	- 50,9	-30,5	1.034	0,039
	0,06	- 21,9	+	0,06	- 52,5	- 30,6	1.027	0.059
	0,08	- 23,5	6,5	0,08	- 53,9	- 30,4	1.042	0,077
	0,10	- 25,5		0,10	- 55,5	- 30,0	1.074	0,096
				0,00	- 52,5	- 35,5	0,990	$4.08.10^{-3}$
				0,02	- 54,0	- 35,4	0,998	0,023
			1	0,04	- 55,7	- 35,3	1.005	0,045
			+	0,06	- 57,1	- 35,2	1.012	0,062
			9	0,08	- 58,9	- 35,4	0,997	0,085
				0,10	- 60,5	- 35,0	1.030	0.105
	0,00	- 31,0		0,00	- 48,1	- 17,1	2,446	$5,60.10^{-3}$
	0,02	- 32,6		0,02	- 49,6	- 17,0	2.470	0,024
	0,04	- 34,0	2,5	0,04	- 50,9	- 16,9	2.494	0,040
2,5	0,06	- 35,3	+	0,06	- 52,5	- 17,2	2,422	0,062
	0,08	- 37,0	5	0,08	- 53,9	- 16,9	2,494	0,078
	0,10	- 39,1		0,10	- 55,5	- 16,4	2,620	0,095
				0,00	- 52,5	- 21,5	2,456	$4.71.10^{-3}$
				0,02	- 54,0	- 21,4	2,477	0,023
			2,5	0,04	- 55,7	- 21,7	2,414	0,046
			+	0,06	- 57,1	- 21,8	2,393	0,065
			7,5	0,08	- 58,9	- 21,9	2,373	0,088
				0,10	- 60,5	- 21,4	2,477	0,106

Tabelul 4

COMPARAŢIE ÎNTRE VALORILE CONCENTRAŢIILOR S (DE NaCl) ŞI VALORILE PROCENTELOR DE ETANOL p ALE UNOR SOLUŢII ETALONICE (DE NaCl) CUNOSCUTE ŞI VALORILE S', P' REZULTATE PRIN PRELUCRAREA STATISTICĂ A DATELOR DIN TABELUL 3. $s_{\bar{S}'}$, $s_{\bar{p}'}$ = ABATERI STANDARD ALE MEDIILOR RESPECTIVE; t = PARAMETRUL STUDENT.

10^3S, M	10^3S', M	$10^5 s_{S'}$, M	$10^3(S' \pm t s_{\bar{S}'})$, M	$100\frac{\lvert S'-S\rvert}{S}$	p	$\bar{p}'$	$10^3 s_{\bar{p}'}$	$p' \pm t s_{\bar{p}'}$	$100\frac{\lvert p'-p\rvert}{p}$
	1,027	3,13	1,027 ± 0,126	2,7	0,00	$4,7.10^{-3}$	0,65	0,0047 ± 0,004	
1					0,02	0,023	0,50	0,023 ±0,003	15
	1,005	1,42	1,005 ± 0,057	0,5	0,04	0,043	3,51	0,043 ± 0,021	7.5
	2,491	6,91	2,491 ± 0,279	0,9	0,06	0,062	2,29	0,062 ± 0,013	3.3
2,5					0,080	0,082	5,33	0,082 ±0,032	2.5

procentele p: 0,02; 0,00 aparţin şi ele intervalelor de încredere respective, dar ca extremităţi inferioare ale acestor intervale (i.e., 0,02, respectiv 0,0007 ≈ 0,00). Eroarea relativă pentru p = 0,00 nu are semnificaţie, întrucît ea este oricum infinită din cauza modului ei de definire. Pentru p = 0,02, eroarea relativă obţinută (15%) depăşeşte limita admisă în determinările potenţiometrice (i.e., 10%), în schimb, pentru $p \geq 0,04$ erorile relative sînt mici şi tot mai mici pe măsură ce p creşte spre 0,1. Se poate afirma, deci, că pe intervalul testat ($0 \leq p \leq 0,1$) metoda s-a dovedit validă şi pentru determinarea procentului de etanol şi că pe intervalul restrîns $0,03 \leq p \leq 0,1$ erorile relative sînt mai mici decît 10%.

Concluzii

Se observă că ecuaţia dreptei de regresie $U(\chi,0)$ = −15,36 ln S - 122,93 poate fi transformată în ecuaţia dreptei de regresie $U(\chi,0)$ *vs* ln χ înlocuind pe S prin $\chi/(u_{Na} + u_{Cl})$. Se obţine astfel:

$$U(\chi,0) = -15,36 \ln \chi - 122,93 + 15,36 \ln (u_{Na} + u_{Cl}) \quad (40)$$

Luînd pentru mobilităţile celor doi ioni, presupuse constante pe intervalul de concentraţie analizat, valorile [15]:

$u_{Na} = 40,5\Omega.^{-1}cm.^2ech.^{-1}$, $u_{Cl} = 61,5.\Omega^{-1}cm.^2ech.^{-1}$, rezultă:

$$U(\chi,0) = -15,36 \ln \chi - 51,87 \quad (41)$$

Ecuaţia (41) a fost obţinută folosind soluţii particulare, de c o n d u ct i vi t ăţ i cunoscute, anume $\chi = S(u_{Na}+u_{Cl})$, unde S s-a exprimat în mol/l (i.e., ech/l, ionii Na^+, Cl^- fiind monovalenţi), iar mobilităţile în $\Omega^{-1}.cm.^2ech.^{-1}$. Ecuaţia (41) reprezintă, deci, ecuaţia dreptei de etalonare $U(\chi,0)$ *vs* ln χ, în care prin χ se înţelege suma:

$$\chi = \sum_k c_k u_k,$$

extinsă asupra tuturor ionilor din soluţie şi se poate aplica oricărei soluţii care îndeplineşte condiţiile:

- electroliţii din soluţie sînt total disociaţi;

$$-\Sigma c_k \leq 2,5.10^{-2} \text{ ech/l.}$$

Evident, în această ecuaţie, U se exprimă în mV, iar χ în $\Omega.^{-1}cm.^{2}l^{-1}$.

Dacă în relaţia (35) se exprimă χ în funcţie de ΔU şi $\Delta\chi$, rezultă:

$$\chi \approx \Delta\chi / (\exp(\Delta U / (b - \bar{b})) - 1) \quad (42)$$

relaţia care înlocuieşte fosta relaţie (36) şi permite determinarea conducţivităţii χ din valoarea experimentală ΔU care însoţeşte o modificare de conductivitate impusă $\Delta\chi$, folosind pentru b - $\bar{b}$ aceeaşi valoare - 15,36 mV, reprezentînd panta dreptei de etalonare (41). Modificarea de conductivitate se poate realiza uşor prin adaosul unei cantităţi cunoscute dintr-un electrolit cunoscut, e.g., NaCl, adaos care măreşte concentraţia totală a ionilor din soluţie cu o valoare ΔS, fără a modifica însă concentraţiile celorlalţi ioni. Evident, $\Delta\chi = (u_{Na}+u_{Cl})\,\Delta S$.

Revenind acum şi la relaţia (38), se observă că ea continuă să fie valabilă cu aceeaşi valoare pentru diferenţa $\lambda - \bar{\lambda}$. Exprimînd pe $U(\chi,0)$ din relaţia (41) se obţine:

$$p \approx \frac{U((\chi,p) + 15,36 \ln S + 51,87}{\lambda - \bar{\lambda}} \quad (43)$$

relaţia care permite determinarea în continuare a procentului p de etanol.

În concluzie, determinarea concomitentă a conductivităţii şi a procentului de etanol p, în cazul unei soluţii electrolitice cu solvent $H_2O + C_2H_5OH(p)$, presupune:

- determinarea tensiunii electrice $U(\chi,p)$ a pilei:

$$(+)Pt|(C_2H_5)_4NCl(c), O/R, H_2O//.., c_k, u_k.., H_2O + C_2H_5OH(p)//KCH_3COO(c), O/R, H_2O|\ Pt\ (-) \quad (44)$$

- determinarea tensiunii electrice $U(\chi+\Delta\chi,p) = U(\chi,p) + \Delta U$, a aceleiaşi pile (44), după o modificare cunoscută de conductivitate $\Delta\chi$;

- calcularea lui χ şi p prin formulele (42) şi (43).

Este bine să se sublinieze că ecuaţia dreptei de etalonare $U(\chi,0)$ *vs* ln χ [i.e., ec.(41)], referindu-se la soluţii electrolitice apoase, se poate aplica indiferent care ar fi natura solventului neapos miscibil cu apa. În schimb, dependenţa liniară $U(\chi,p)$ *vs* p [i.e., ec.(38)] trebuie demonstrată experimental pentru fiecare amestec miscibil H_2O + SNA(p) studiat, procedînd în modul arătat pentru amestecul miscibil particular $H_2O + C_2H_5OH(p)$. Cu această ocazie se stabileşte intervalul bidimensional (i.e., valorile maxime ale concentraţiei totale ionice Σc_k şi ale procentului p) pe care o astfel de dependenţă liniară este asigurată statistic şi se estimează drept valoare a diferenţei $\lambda - \bar{\lambda}$, media valorilor pantelor dreptelor de regresie $U(\chi,p)$ *vs* p obţinute. Evident, determinarea concomitentă a conductivităţii χ şi a procentului p de solvent neapos se face cu ajutorul unei pile de concentraţie care diferă de pila (44) doar prin faptul că în locul etanolului conţine solventul neapos luat în studiu şi comportă aceleaşi două etape experimentale şi folosirea aceloraşi două formule de calcul (42) şi (43). În fine, este impor-tant să se precieze că perechea de electroliţi $(C2H5)_4NCl$, KCH_3COO a condus la valori semnificativ diferite de

zero ale ambelor pante, $b - \overline{b}$, respectiv $\lambda - \overline{\lambda}$, , în cazul amestecurilor H_2O + etanol(p); înlocuirea etanolului cu un alt solvent neapos miscibil cu apa, deşi nu schimbă valoarea pantei $b - \overline{b}$, poate conduce la valori $\lambda - \overline{\lambda}$ prea mici. Pentru astfel de solvenţi neaposi este necesar să se găsească altă pereche de electroliţi $C\nu_1A\nu_2$, $C\nu_1A\nu_2$ şi să se obţină experimental noile valori $b - \overline{b}$, respectiv $\lambda - \overline{\lambda}$,

Bibliografie

1. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., LEIBOVICI, A. şi IVANOV, L. Brevet RO nr. 71465/25, 1979.
2. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S. şi IVANOV, L., Rev.Chim.(Bucureşti), 33, nr.4, 1982, p.367.
3. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L. şi POPOVICI, A., Rev.Chim.(Bucureşti), 35, nr.12, 1984, p.1130.
4. BONCIOCAT, N., PORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L., OPREA, S. şi BACIU, L., Rev.Chim.(Bucureşti), 36, nr.7, 1985, p.660.
5. LANGE, E., Z. Elektrochem., 55, 1951, p.76; 56, 1952, p.94; 61, 1957, p.1301.
6. VAN RYSSELBERGHE, P., Z. Elektrochem., 58, 1954, p.530.
7. VAN RYSSELBERGHE, P., Electochim. Acta, 8, 1963, p.543; 9, 1964, p.1343.
8. HENDERSON, P., Z. Phys. Chem., 59, 1907, p.118; 63, 1908 p.325.
9. HERMANS, J.J., Rec.Trav.Chim., 57, 1938, p.1373; 58, 1939, p.99.
10. VETTER, K.J., "Electrochemical Kinetics", Ed. Academic Press, New York-London, 1967, p.49.
11. BONCIOCAT, N., Electrochim. Acta, 16, 1971, p.509.
12. BONCIOCAT, N., Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Traian Vuia", Timişoara, 1971.
13. REKTORYS, K., "Survey of Applicable Mathematics", Rektorys editor, the M.I.T. Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1969, p.550.
14. x x x "Geigy Scientific Tables", 2, Ed.Ciba-Geigy Limited, Basle, Switzerland, 1982, p.63.
15. ERDEY-GRUZ, T. şi SCHAY, G., "Chimie fizică teoretică" (traducere din limba maghiară), 2, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1958, p.640.

Intrat în redacţie: 18.II.1991

cronica

Al III-lea simpozion "Zeoliţii în tehnologia modernă" - Iaşi, 28- 30 noiembrie 1991.

Cel de al III-lea simpozion "Zeoliţii în tehnologia modernă" se înscrie în tradiţia organizatorilor primelor două manifestări ştiinţifice de acest gen din anii '83 şi '89 de la Iaşi. Organizat de Ministerul Învăţământului şi Ştiinţei, Universitatea "Al.I.Cuza"-Iaşi, Facultatea de Chimie, catedra de tehnologie chimică şi cataliză, simpozionul s-a bucurat de o largă participare a cadrelor didactice şi a cercetătorilor care îşi desfăşoară activitatea în acest domeniu.

Lucrările au fost deschise de prof. dr. Neculai Bîlbă, preşedintele simpozionului. Au mai luat cuvîntul conf.dr.ing.Mircea Gheorghiu, subsecretar de stat la Ministerul Învăţământului şi Ştiinţei, prof.dr.Gheorghe Popa, prorectorul Universităţii "Al.I.Cuza"-Iaşi şi prof.dr.Alexandru Cecal, decanul Facultăţii de Chimie de la aceeaşi universitate, care au subliniat problemele care preocupă cercetarea din domeniul chimiei şi rolul învăţământului în această perioadă.

În cadrul simpozionului s-au prezentat un număr de 7 conferinţe şi un număr de 88 comunicări ştiinţifice din care 42 prezentate sub formă de poster. Dintre conferinţe se menţionează Corneliu Cociaşu-"Probleme actuale de cercetare şi rolul catalizatorilor zeolitici în cercetare"; Dumitru Mănoiu "Realizări ale ICERPS-SA în domeniul aplicării zeoliţilor"; Neculai Bîlbă "Progrese în sinteza zeoliţilor"; Vasile Ababi şi Nicolae Naum "Capacitatea de adsorbţie a unor familii de site moleculare" şi Emil Dumitriu "Termodesorbţia programată-metodă de investigare a proprietăţilor zeoliţilor".

Lucrările ştiinţifice prezentate s-au axat pe sinteza, caracterizarea fizico-chimică şi utilizările zeoliţilor şi au acoperit un larg spectru de preocupări în acest domeniu, în special în prelucrarea petrolului şi în petrochimie, legate de modernizarea tehnologiilor şi conservarea energiei. Sînt de reţinut cercetările aplicate, în curs de aplicare sau aflate în diferite faze de finalizare, care vizează obţinerea de combustibili, respectiv de benzine cu cifră octanică ridicată prin creşterea cifrei octanice a benzinei de reformare, prin valorificarea superioară a benzinei de cocsare, conversia alchenelor C_2-C_4 în fracţiuni lichide de hidrocarburi, aromatizarea hidrocarburilor parafinice, hidrocracare, hidroparafinare, reformare, cracare; obţinerea de monomeri ca: izomeri, xileni, para-dietilbenzen, etilbenzen, separare para-xilen, disproporţionarea şi transalchilarea toluenului, aromatizare fracţiune C_1-C_4, izomerizarea de alchene, alchilări selective, sinteze organice, conversia monoxidului de carbon, aromatizări de hidrocarburi parafinice inferioare. Nu au fost omise nici problemele care privesc protecţia mediului ambiant ca reţinerea gazelor toxice şi radioactive cu ajutorul zeoliţilor cît şi utilizarea acestora în formularea detergenţilor ca înlocuitori ai tripolifosfatului de sodiu eutrofic pentru ape cît şi aplicaţiile în biotehnologie.

C.-A. COCIAŞU

NICULAE POPA
DANA MARINESCU
ANGELA KRIZA

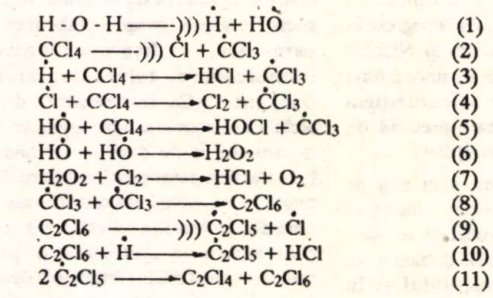
Ultrasonoliza sistemului bifazic clorură de Co(II) - apă - tetraclorură de carbon - 2,9 - dimetil - 1,10-fenantrolină

C.Z.:541.123.2:66.091

In this work a study on the system of $CoCl_2 . 6H_2O$ - H_2O - CCl_4 - 2,9 dimethyl 1,10 phenanthrolyn is presented. The system has become the seat of a ultrasound field. The experimental data point out the formation at acoustic intensities that overpass the ultrasound cavitation of the complex combinations [Co(II) dmphen Cl_2] in the presence of hydrogen and [Co(III) dmphen$_2$ Cl_2] Cl, respectively in the presence of air.

***В работе** представлено исследование по системе хлорид* Co(II)- *вода - четырёххлористый углерод*-2,9-*диметил* 1.10 *фенантролин, включающей ультразвуковое поле. Эксперимен тальные данные выявили образование, при аккустических интенсивностях, превышающих погор ультразвуковой кавитации, комплексных специй* Co(II) dmphen Cl_2 *в присутствии водорода и соответственно* Co(III) dmphen$_2$ Cl_2 Cl *в присутствии воздуха.*.

În sistemele bifazice, apă-tetraclorură de carbon şi apă-cloroform, sisteme devenite sediul unui cîmp ultrasonic, la intensităţi acustice superioare pragului de cavitaţie, s-a identificat prezenţa clorului, hexacloretanului şi tetracloretenei. Iniţierea acestui proces chimic, în cîmpul acestor unde mecanice, a fost atribuită scindării homolitice a legăturilor din apă şi din compuşii halogenaţi, cu formarea de radicali liberi [1–10]. În cazul ultrasonolizei sistemului apă- tetraclorură de carbon s-a atribuit secvenţe de reacţii (1) - (11);



$$H\text{-}O\text{-}H \xrightarrow{)))} \dot{H} + \dot{HO} \quad (1)$$
$$CCl_4 \xrightarrow{)))} \dot{Cl} + \dot{C}Cl_3 \quad (2)$$
$$\dot{H} + CCl_4 \longrightarrow HCl + \dot{C}Cl_3 \quad (3)$$
$$\dot{Cl} + CCl_4 \longrightarrow Cl_2 + \dot{C}Cl_3 \quad (4)$$
$$\dot{HO} + CCl_4 \longrightarrow HOCl + \dot{C}Cl_3 \quad (5)$$
$$\dot{HO} + \dot{HO} \longrightarrow H_2O_2 \quad (6)$$
$$H_2O_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + O_2 \quad (7)$$
$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_6 \quad (8)$$
$$C_2Cl_6 \xrightarrow{)))} \dot{C}_2Cl_5 + \dot{Cl} \quad (9)$$
$$C_2Cl_6 + \dot{H} \longrightarrow \dot{C}_2Cl_5 + HCl \quad (10)$$
$$2\,\dot{C}_2Cl_5 \longrightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_6 \quad (11)$$

Dr.chim.NICULAE POPA, dr.chim.DANA MARINESCU şi dr.chim.ANGELA KRIZA, Universitatea-Bucureşti, Facultatea de Chimie.

Formarea în cîmpul undelor ultrasonice a unui mediu cu caracter oxidant (prin formarea treptată de Cl_2, HOCl şi H_2O_2) şi a acidului clorhidric i-a determinat pe autorii acestui studiu să cerceteze modul de obţinere a unor specii complexe a căror formare este favorizată de aceste condiţii.

În acest sens s-a luat în studiu ultrasonoliza sistemului clorură de Co(II) - apă - tetraclorură de carbon - 2,9 - dimetil - 1,10 - fenantrolină.

Realizarea centrelor de slabă rezistenţă ale sistemului, în care urmează să apară şi să se dezvolte cavitaţia ultrasonică, s-a făcut cu ajutorul aerului şi al hidrogenului.

Partea experimentală

Cîmpul ultrasonic s-a realizat într-o celulă confecţionată din sticlă cu impedanţă acustică de 13,6 . $10^6 kg/m^2 s$, cu fereastră acustică convexă şi grosime de 1,8 mm, prevăzută cu manta de termostatare. Distanţa dintre fereastra acustică şi piezocuarţ s-a menţinut la 32 mm în toate experienţele. Ca lichid de cuplaj între piezocuarţ şi celula de reacţie s-a folosit ulei cu constanta dielectrică de 2,5 şi impedanţa acustică de

$2{,}48 \cdot 10^6$ kg/m^2 s. Atît temperatura lichidului de cuplaj, cît şi cea a celulei de reacţie s-a menţinut la 25 ± 1°C.

Celula de reacţie prezintă un dispozitiv ce permite introducerea controlată a fazei gazoase prin intermediul capilarului *1* imersat în soluţie. Evacuarea gazului se face prin intermediul robinetului *2* şi al supapei Bunsen *3* (fig.1).

Piezocuarţul generatorului ULA 250, folosit pentru obţinerea undelor ultrasonice, s-a excitat pe frecvenţa sa de rezonanţă de 1 MHz, asigurîndu-se condiţiile optime de rezonanţă la o putere electrică aplicată de 584 W.

Sistemul supus procesului de ultrasonoliză s-a obţinut din 1,5 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, 2,5 g 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină, 10 cm^3 CCl_4 şi 75 cm^3 apă bidistilată. În apă iniţial dezaerată s-a introdus, cu un debit de 100 cm^3/min, aer sau hidrogen, timp de 5 min. În timpul celor 60 min de ultrasonoliză, după fiecare 10 min, se continuă introducerea fazei gazoase timp de cîte 5 min, pentru a se asigura condiţii optime generării cavităţii ultrasonice.

Rezultate şi discuţii

a. Ultrasonoliza în prezenţa aerului

Procesul de ultrasonoliză, desfăşurat în condiţiile indicate la partea experimentală, s-a finalizat cu separarea din sistem a unui compus de culoare verde.

Datele analizei chimice pentru acest compus, prezentate în tabelul 1, cît şi spectrul său de reflexie (fig.2), asemănător cu cel al tetraminei [Co(III) $phen_2Cl_2$]Cl[11], i-a determinat pe autori să admită existenţa Co(III) hexacoordinat octaedric şi, în consecinţă, formarea compusului [Co(III)$dmphen_2Cl_2$]Cl.

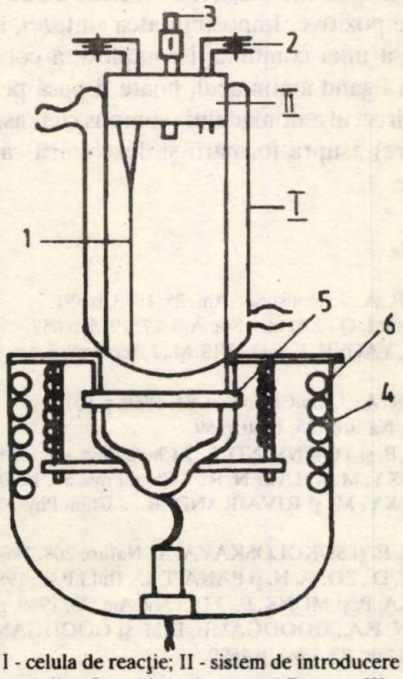


Fig. 1.: I - celula de reacţie; II - sistem de introducere a fazei gazoase; 1 - capilar; 2 - robinet; 3 - supapă Bunsen; III - sistem de fixare piezocuarţ; 4 - baie lichid de cuplaj; 5 - piezocuarţ; 6 - sistem de răcire.

Tabelul 1

ANALIZA COMPUSULUI REZULTAT LA ULTRASONOLIZĂ ÎN PREZENŢĂ DE AER

Compus	Co, %	Cl, %	C, %	N, %	H, %
[Co(III) $dmphen_2Cl_2$]Cl	10,24	18,49	58,41	9,73	3,31
Compus obţinut în cîmp ultrasonic	9,69	18,02	57,95	10,12	2,88

Spectrul electronic al combinaţiei complexe obţinute poate fi interpretat în termenii unei stereochimii octoedrice distorsate tetragonal a ionului de Co(III) tip spin minim; cele două benzi de adsorbţie care apar la 400 nm (25 kK) şi 680 nm (17,24 kK) indică clar faptul că modificaţia obţinută este izomerul *trans*, cei doi anioni de clorură ocupînd două poziţii de coordinare situate pe o diagonală a octaedrului, cromoforul fiind *trans* [Co(III) N_4Cl_2]. Distorsiunea tetragonală apare datorită neechivalenţei liganzilor din sfera de coordinare, fapt ce conduce la o scindare avansată a termenului excitat $^1T_{1g}$ în termenii ^1E_g şi $^1A_{2g}$; prin urmare, cele două benzi de adsorbţie apar datorită tranziţiilor de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ al ionului d^6 spin minim la aceşti doi termeni excitaţi.

Poziţia diferită în seria spectrochimică a liganzilor 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină şi anionul Cl^- determină această scindare avansată a termenului $^1T_{1g}$ şi, deci, prezenţa a două benzi de absorbţie distincte, care pot fi atribuite tranziţiilor permise de spin $^1E_g \longleftarrow {}^1A_{1g}$ şi $^1A_{2g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$ în locul unei singure benzi de absorbţie (datorate unei singure tranziţii electronice) $^1T_{1g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$ (aşa cum apare în cazul izomerului *cis*).

Banda de absorbţie de la circa 270 nm (37,0 kK) se atribuie unei tranziţii cu transfer de sarcină de la ligand la ionul de Co(III).

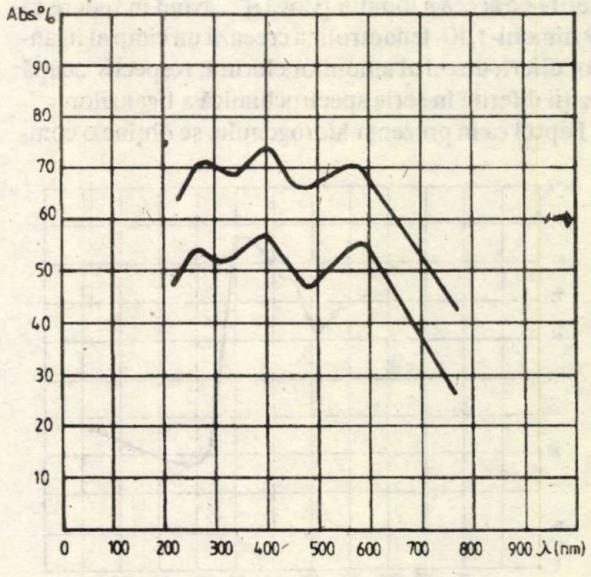


Fig. 2. Spectrele electronice ale compuşilor: 1) [Co(III) $phen_2Cl_2$]Cl; 2) [Co(III) $dmphen_2Cl_2$]Cl

b. Ultrasonoliza în prezenţa hidrogenului.

Ultrasonoliza aceluiaşi sistem, în aceleaşi condiţii, dar în prezenţa hidrogenului, a condus la separarea unui compus de culoare albastră.

Analiza chimică a compusului obţinut, ale cărei rezultate sînt prezentate în tabelul 2, indică formarea combinaţiei complexe [Co(III) dmphen Cl_2].

Tabelul 2

ANALIZA COMPUSULUI REZULTAT LA ULTRASONOLIZĂ ÎN PREZENŢĂ DE HIDROGEN

Compus	Co, %	Cl, %	C, %	N, %	H, %
[Co(II) dmphenCl_2]	17,60	21,17	50,17	8,36	2,61
Compus obţinut în cîmp ultrasonic	17,23	20,75	50,64	8,10	3,10

Spectrul electronic înregistrat cu tehnica reflexiei difuze pentru acest compus este foarte asemănător cu cel al ionului complex $[CoCl_4]^{2-}$, care conţine ionul de Co(II) într-o stereochimie tetraedrică (configuraţia electronică e^4t_{23}) [12]. Această asemănare i-a determinat pe autori să sugereze, pentru specia complexă [Co(II) dmphen Cl_2], o simetrie tetraedrică. Banda de absorbţie foarte intensă are poziţia maximului la 685 nm (14,6 kK) şi se atribuie tranziţiei ν^3 ($^4T_1(p) <\!\!-\!\!- {}^4A_2$); trebuie menţionat că aceeaşi tranziţie apare în spectrul ionului $[CoCl_4]^{2-}$ la 14,3-14,9 kK, deci în acelaşi domeniu, fapt care constituie o dovadă certă a stereochimiei tetraedrice a ionului de Co(II). Lărgimea benzii de absorbţie se datoreşte, în acest caz, nu numai efectului John Teller dinamic (cauză care operează în cazul ionului $[CoCl_4]^{2-}$), ci şi neechivalenţei liganzilor coordinaţi, ceea ce duce la concluzia că tetraedrul este distorsat. De asemenea, trebuie menţionat faptul că poziţia maximului benzii de absobţie corespunzătoare tranziţiei este uşor diferită de aceea a ionului $[CoCl_4]^{2-}$, avînd în vedere că 2,9-dimetil-1,10- fenantrolina creează un cîmp al liganzilor diferit de cel al anionilor clorură, respectiv ocupă poziţii diferite în seria spectrochimică a liganzilor.

Faptul că în prezenţa hidrogenului se obţine o combinaţie complexă a ionului de Co(II), iar în prezenţa aerului o combinaţie complexă a ionului de Co(III) poate fi corelat cu o implicare a fazei gazoase respective în procesul radicalic iniţiat la nivelul cavitaţiei ultrasonice.

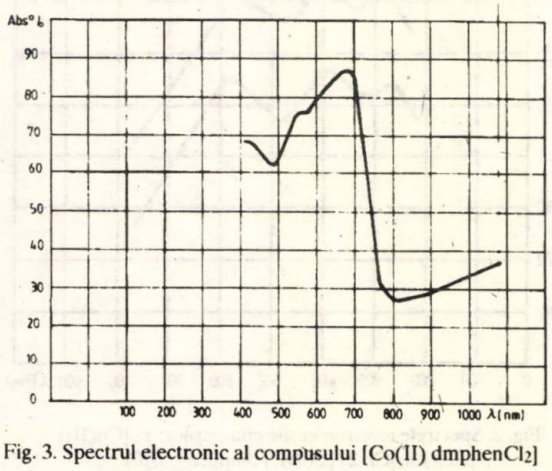


Fig. 3. Spectrul electronic al compusului [Co(II) dmphenCl_2]

Se pot lua astfel în considerare o scindare homolitică a hidrogenului la nivelul cavitaţiei ultrasonice şi implicarea acestui proces asupra blocării radicalilor OH şi a atomilor de clor (12) - (15).

$$H_2 \text{ ——-))) } 2H \quad (12)$$
$$HO + H \text{ ——-> } H_2O \quad (13)$$
$$Cl + H \text{ ——-> } HCl \quad (14)$$
$$HO + Cl_2 \text{ ——-))) } H_2O + H \quad (15)$$

Aceste reacţii pot justifica blocarea formării apei oxigenate (6) şi a clorului (6, 14) în sistem, respectiv a compuşilor care pot oxida ionul de Co(II) la Co(III). În prezenţa aerului acest efect nu are loc, iar oxidarea ionului de Co(II) la Co(III) devine posibilă, justificîndu-se formarea combinaţiei complexe [Co(III) dmphen$_2Cl_2$]Cl.

Concluzii

În această lucrare s-a luat în considerare, pentru prima dată, un studiu asupra sintezei unor combinaţii complexe, folosind ca mediu de sinteză produşi de ultrasonoliză a unui sistem bifazic devenit sediul unui cîmp ultrasonic.

Prin produşii de sinteză diferiţi, datele experimentale scot în evidenţă rolul important al fazei gazoase în acest proces complex desfăşurat în cîmp ultrasonic.

Alegerea ca ligand a 2,9-dimetil-1,10-fenantrolinei a fost făcută, după ce o serie de încercări de a folosi ca ligand amoniacul într-o astfel de sinteză nu au condus la rezultate pozitive. Imposibilitatea sintezei, în cîmp ultrasonic, a unei combinaţii complexe a cobaltului, folosind ca ligand amoniacul, poate fi pusă pe seama efectului direct al amoniacului (compus cu tensiune de vapori mare) asupra formării şi dezvoltării cavitaţiei ultrasonice.

Bibliografie

1. WEISSLER, A., J.Acoust.Soc.Am. 25, 1953, p.651.
2. LINDSTRÖM, O., J.Acoust.Soc.Am. 27, 1955, p.657.
3. DUCA, M., YAGER, E. şi DAVIS, M., J.Acoust.Soc.Am. 30, 1958, p.301.
4. WEISSLER, A., J.Am.Chem.Soc. 81, 1959, p.1077.
5. LEVY, M., Na ure 185, 1960, p.59.
6. JENINGS, B. şi TOWNSEND, S., J.Chem.Phys. 65, 1961, p.1574.
7. HAISSINSKY, M. şi JULIEN, R., J.Chim.Phys. 57, 1960, p.666.
8. HAISSINSKY, M. şi RIVAIRAND, R., J.Chim.Phys. 59, 1962, p.611, 622.
9. ELPIMER, E. şi SOKOLOSKAYA, A., Nature 208, 1965, p.945.
10. NEGOIU, D., POPA, N. şi PANAIT, C., Bul.I.P.B., 1987, p.33.
11. KUBELKA, P. şi MUNK, F., J.Opt.Soc.Am. 38, 1948, p.448.
12. COTTON, F.A., GOODGAME, D.M. şi GOODGAME, M.I., J.Am.Chem.Soc. 83, 1961, p.4690.

Intrat în redacţie: 10.IV.1991

GHEORGHE POPESCU
AURORA POPESCU
CORINA ENESCU
ARON COSMA
EMIL ANTON

Reducerea conţinutului de fier din saramura utilizată în instalaţiile industriale de electroliză

C.Z.:546.72:661.42:661.357.12

In order to obtain a brine, containing less than 0.2 mg/L Fe^{3+}, for the mercury cathode electrolysis, the possibility of precipitating it by adding small quantities of diaminotetracetic acid disodium salt is studied. This paper examines the influence of various parameters (i.e.pH, temperature, iron initial concentration, settling time) and establishes the optimum operating conditions.

С целью получения рассола, содержащего ниже 0,2 мг/л Fe^{3+} для электролиза с ртутным катодом, рассматривается возможность осаждения железа путём добавки небольших количеств динатриевой соли диаминотетрауксусной кислоты. В работе рассматривается влияние различных параметров (pH, температуры начальной концентрации железа, времени седиментации) и устанавливается оптимальный режим работы.

La electroliza clorurii de sodiu, prin procedeul cu catod de mercur, puritatea saramurii constituie factorul hotărîtor pentru funcţionarea în siguranţă a electrolizoarelor şi încadrarea lor în normele de consum specific de mercur şi energie.

Dacă purificarea saramurii de Ca, Mg şi Al - la valorile admisibile - se realizează fără dificultăţi, purificarea de fier pune mari probleme, datorită posibilităţilor de contaminare permanentă cu fier provenit de pe fundurile celulelor, precum şi din conductele şi rezervoarele prin care se vehiculează saramura acidă clorurată. Depunerile din celulele de electroliză, cunoscute sub denumirea tehnică de "unt de mercur", înglobează pînă la 1,8 % fier sub forma unor oxihidraţi şi au propietatea de a cataliza descompunerea amalgamului de sodiu, mărind pericolul în funcţionare şi scăzînd randamentul procesului electrochimic [1–3]. Din studiile consacrate influenţei concentraţiei ionilor de Fe^{3+} asupra vitezei de descompunere a amalgamului, s-a constatat că, pînă la valori de 5 mg/l, efectul este nesemnificativ, dar devine nefavorabil, crescînd de 10 ori, cînd concentraţia atinge valori de circa 100 mg/l. Prezenţa simultană a ionilor Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{3+} duce la accelerarea descompunerii amalgamului în celulă, cînd concentraţia acestora atinge 1 mg/l.

Peste această valoare, prezenţa celor trei impurităţi are o acţiune inhibitoare [4]. În practica industrială, purificarea de fier a saramurii se relizează prin precipitare cu hidroxid de sodiu [2,3] sau prin adăugarea de $CaCl_2$ şi $MgCl_2$, urmată de o precipitare cu Na_2CO_3 [5]. Procedeul Samex [6] realizează purificarea saramurii, de calciu, magneziu şi fier, prin extracţia cu solvenţi organici pînă la valori de 0,1 mg/l Fe^{3+}. În alt procedeu de purificare [7], fierul se elimină din saramură prin utilizarea unui copolimer clorură de vinil - acetat de vinil grefat cu poliamide ciclice şi aciclice.

Deoarece concentraţia în impurităţi a saramurii de ciclu este de ordinul miligramelor pe litru, la utilizarea procedeului clasic cu hidroxid şi carbonat de sodiu precipitatele formate sînt foarte fine şi separarea lor este dificilă.

În această lucrare se studiază procesul de decantare şi filtrare a precipitatelor prin tratare cu trilon B (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic).

Partea experimentală

Probele de saramură pentru experimentări au fost prelevate din faza de alcalinizare a procesului de purificare industrială a saramurii recirculate, fază în care, prin tratare cu soluţie de Na_2CO_3 (120 g/l) şi NaOH (750 g/l), are loc precipitarea ionilor Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{3+} (fig.1).

Pentru a favoriza precipitarea fierului din saramură, s-a folosit produsul trilon B (43,5 %) livrat de Intreprinderea Chimică- Turda. Experimentările au constatat în tratarea saramurii cu diferite proporţii de trilon B la temperaturi, valori de *p*H şi concentraţii iniţiale ale fierului diferite, pentru stabilirea parametrilor optimi de lucru.

După realizarea amestecului cu trilon B, la timpi diferiţi de decantare, s-au efectuat determinări de fier.

Ing.GHEORGHE POPESCU, ing.AURORA POPESCU, chim.CORINA ENESCU şi chim.EMIL ANTON, Centrul de Cercetări, Rîmnicu Vîlcea.
Ing.ARON COSMA, Combinatul Chimic, Rîmnicu Vîlcea.

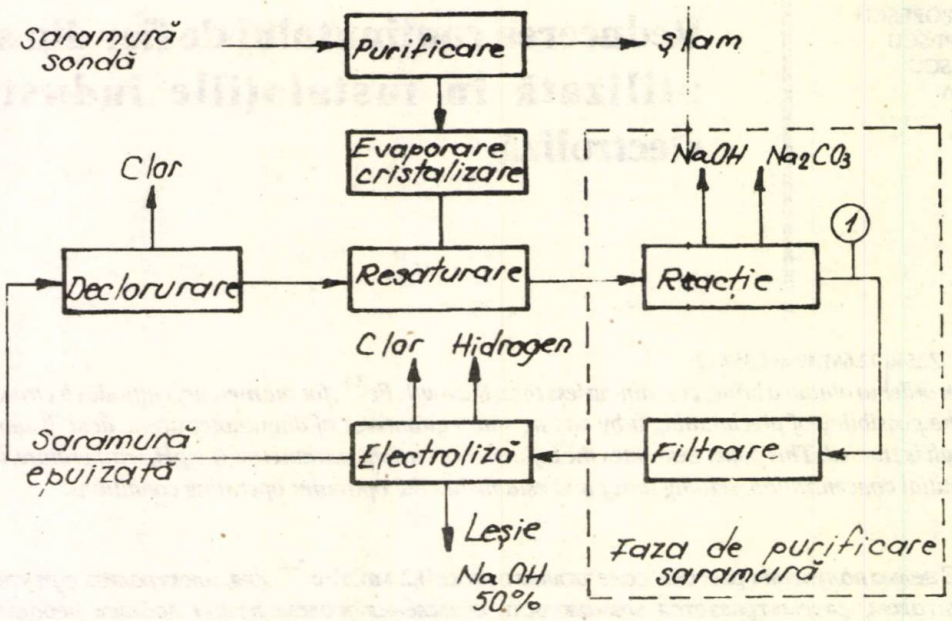


Fig.1. Circuitul saramurii la electroliza cu catod de mercur:
1 - punct de preluare a probei

, poi saramura a fost filtrată şi reanalizată. În experimentările efectuate a interesat în mod deosebit, scăderea concentraţiei de fier din saramură, celelalte impurităţi (calciu şi magneziu) fiind la valori acceptabile. Determinările analitice de fier s-au efectuat spectrofotometric, iar cele de calciu şi magneziu, prin metode complexonometrice.

Rezultate şi discuţii

Precipitarea fierului din saramură cu trilon B s-a realizat la diferite valori ale raportului gravimetric r = grame trilon B/ grame Fe. Din analiza datelor prezentate în figura 2 se observă că la un raport $r = 6$ conţinutul de fier în saramură scade de la $C_{Fe^{O}} = 2,7$ la 0,21 mg/l, după care rămîne aproape constant, excesul de trilon B neavînd o influenţă nefavorabilă-Curba din figura 2 s-a trasat la un *p*H al saramurii de 11,5 temperatura de 75°C şi timpul de decantare τ de 60 min.

Datele experimentale au indicat valoarea raportului $r = 6$ ca fiind optimă. Această valoare se va utiliza şi pentru experimentările ulterioare. S-a analizat influenţa temperaturii, *p*H-ului, concentraţiei iniţiale a fierului în saramură ($C_{Fe^{O}}$), precum şi a timpului de sedimentare (τ). Din datele experimentale se observă că timpul de sedimentare de 60 min este suficient, o prelungire a acestuia ducînd la scăderea nesemnificativă a concentraţiei de fier.

Concentraţia iniţială mai mare a fierului în saramură are un efect favorabil asupra decantării, prin formarea unor particule mai mari, uşor decantabile (fig.3).

Temperatura saramurii în fluxul tehnologic industrial este de 85°C, şi pentru o separare cît mai bună a fierului este necesară o răcire a acesteia la 75°C. Scăderea temperaturii la valori mai mici are ca dezavantaj economic creşterea consumului specific de apă de răcire, precum şi efecte nefavorabile asupra procesului de decantare, aşa cum se arată în figura 4.

În ceea ce priveşte excesul de alcalinitate, se constată că domeniul optim de lucru se află la valori de *p*H cuprinse între 10 şi 12 (fig.5). Valorile mai mari implică

Tabelul 1

DATE PRIVIND DECANTAREA ŞI FILTRAREA SARAMURII PRIN TRATARE CU TRILON B

Proba*	Iniţial			Decantată			Filtrată		
	Ca, g/l	Mg, g/l	Fe, mg/l	Ca, g/l	Mg, g/l	Fe, mg/l	Ca, g/l	Mg, g/l	Fe, mg/l
1**	0,014	0,0016	2,7	0,0085	0,0012	1,4	0,0040	0,0009	0,68
2	0,014	0,0016	2,7	0,0052	0,0009	0,21	0,0025	0,0009	0.12
3	0,012	0,0016	1,7	0,0060	0,0010	0,19	0,0020	0,0009	0.12
4	0,014	0,0014	0,7	0,0072	0,0010	0,30	0,0032	0,0009	0.18

* S-a lucrat la pH = 11,5; t = 75°C; r = 60 min.; r = 6 (pentru probele 2, 3, 4).

** Proba martor.

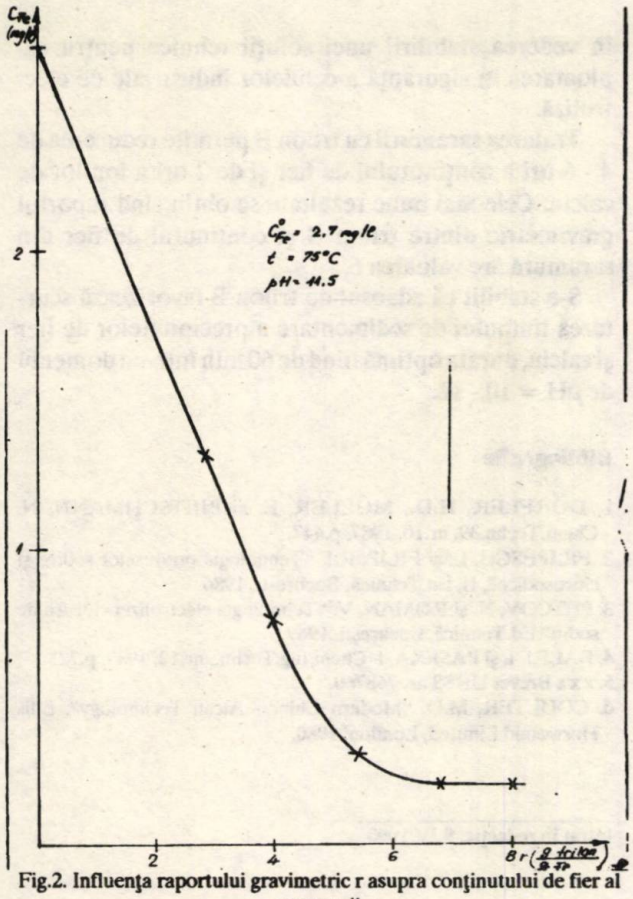


Fig.2. Influenţa raportului gravimetric r asupra conţinutului de fier al saramurii

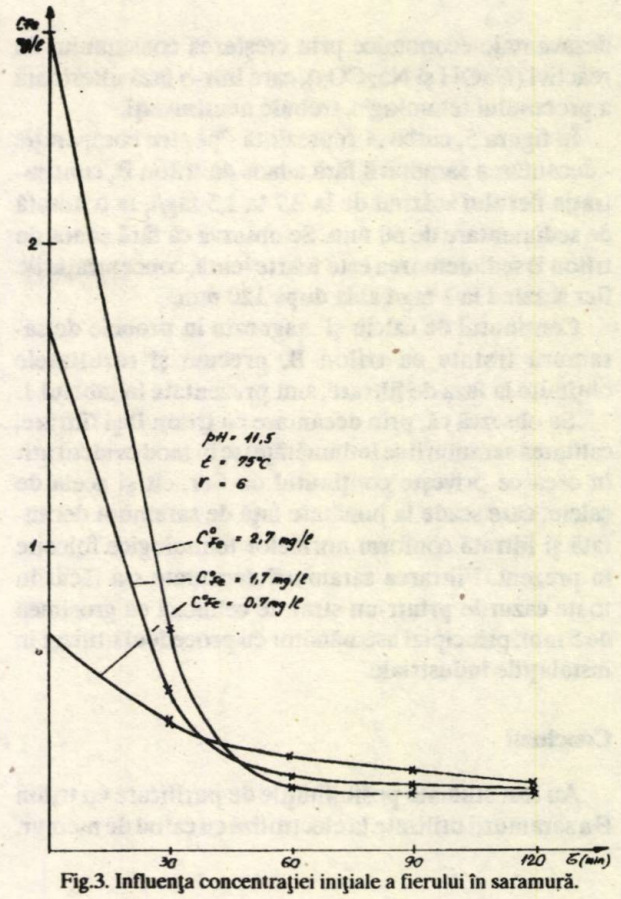


Fig.3. Influenţa concentraţiei iniţiale a fierului în saramură.

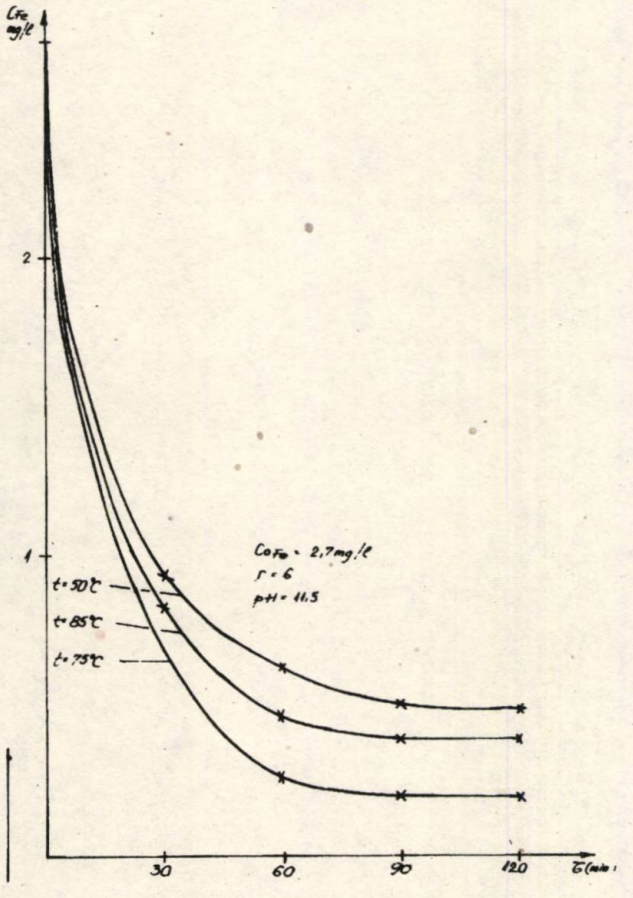


Fig.4. Influenţa temperaturii la decantare.

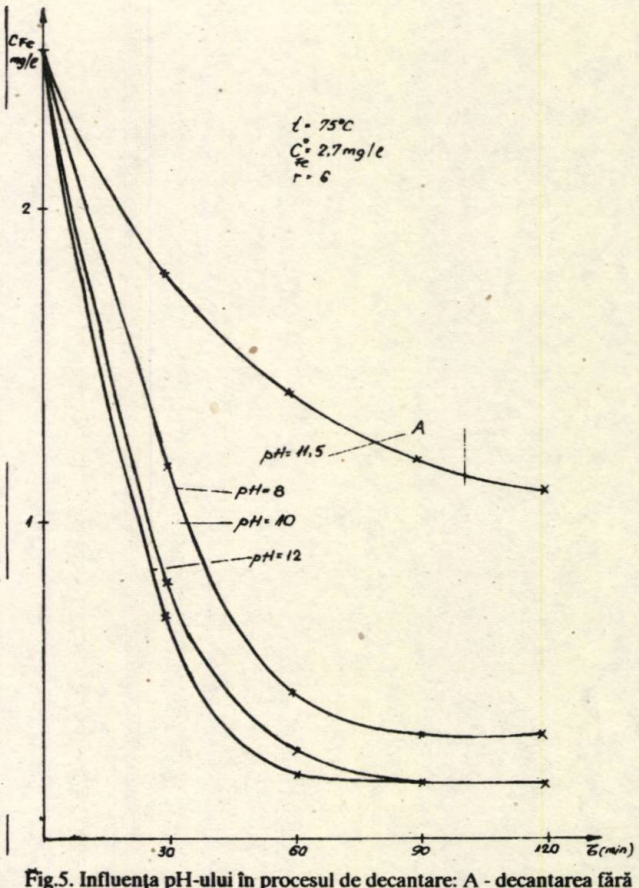


Fig.5. Influenţa pH-ului în procesul de decantare: A - decantarea fără adaos de trilon B.

dezavantaje economice prin creşterea consumului de reactivi (NaOH şi Na_2CO_3), care într-o fază ulterioară a procesului tehnologic, trebuie neutralizaţi.

În figura 5, curba *A* reprezintă - pentru comparaţie - decantarea saramurii fără adaos de trilon B, concentraţia fierului scăzînd de la 2,7 la 1,5 mg/l, la o durată de sedimentare de 60 min. Se observă că fără adaos de trilon B sedimentarea este foarte lentă, concentraţia de fier scăzînd la 1 mg/l abia după 120 min.

Conţinutul de calciu şi magneziu în probele de saramură tratate cu trilon B, precum şi rezultatele obţinute la faza de filtrare, sînt prezentate în tabelul 1.

Se observă că, prin decantare cu trilon B şi filtrare, calitatea saramurii se îmbunătăţeşte în mod evident atît în ceea ce priveşte conţinutul de fier, cît şi acela de calciu, care scade la jumătate faţă de saramura decantată şi filtrată conform normelor tehnologice folosite în prezent. Filtrarea saramurii decantate s-a făcut în toate cazurile printr-un strat de celuloză cu grosimea de 5 mm, principial asemănător cu procedeul utilizat în instalaţiile industriale.

Concluzii

Au fost studiate posibilităţile de purificare cu trilon B a saramurii utilizate la electroliza cu catod de mercur, în vederea stabilirii unei soluţii tehnice pentru exploatarea în siguranţă a celulelor industriale de electroliză.

Tratarea saramurii cu trilon B permite reducerea de 4 - 6 ori a conţinutului de fier şi de 2 ori a ionilor de calciu. Cele mai bune rezultate se obţin cînd raportul gravimetric dintre trilon B şi conţinutul de fier din saramură are valoarea 6.

S-a stabilit că adaosul de trilon B favorizează scurtarea timpului de sedimentare a precipitatelor de fier şi calciu, durata optimă fiind de 60 min într-un domeniu de $pH = 10 - 12$.

Bibliografie

1. DÖRFLER, H.D., MÜLLER, E. şi PIETSCHMANN, N. Chem.Techn.39, nr.10, 1987, p.447.
2. FILIPESCU, L. şi FILIP, R.I. "Tehnologia produselor sodice şi clorosodice", II, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1986.
3. PETCOV, N. şi ROMAN, V. "Tehnologia electrolizei clorurii de sodiu" Ed.Tehnică, Bucureşti, 1969.
4. BALEJ, I. şi PASEKA, I. Chem.Ing.Techn., nr.12, 1987, p.725.
5. x x x Brevet URSS nr. 768760.
6. COULTER, M.O. "Modern Chlor - Alcali Technology", Ellis Horwoodd Limited, London, 1980.

Intrat în redacţie: 9.IV.1990

RODICA PODE
GEORGETA BURTICĂ
VASILE PODE
AUREL IOVI

Studii asupra capacităţii de adsorbţie a ionului amoniu pe tuf vulcanic modificat chimic

C.Z.:66.071.7:546.39

This paper presents the possibility of removing the ammonium ion contained in water, by using the volcanic tuff of Mirsid, with a structure modified by chemical treatment.
Based on the experimental data obtained, the mathematical relationship between the ammonium quantity retained on the tuff mass unit and the ammonium ion concentration in the solution at the equilibrium level were studied.

Целью работы было установление возможности удаления из воды иона аммония при помощи миршидского вулканического туфа, чья структура была модифицирована путём химической обработки. На основе полученных экспериментальных данных изучалось математическое соотношение между количеством аммония адсорбированным на единицу массы туфа и концентрацией иона аммония в растворе, при равновесии.

Asigurarea necesarului de apă se înscrie printre problemele majore, acute şi dificil de rezolvat ale civilizaţiei contemporane. Se semnalează pericolul degradării progresive a surselor de apă, prin încărcarea cu poluanţi, aceştia fiind de o mare varietate. Utilizarea substanţelor chimice în agricultură, în cantităţi relativ reduse, dar răspîndite pe suprafeţe imense, expuse spălărilor prin ploi, irigaţii etc., produce poluări difuze, cu consecinţe dificil de controlat, atît în apele de suprafaţă, cît şi în cele subterane, mergînd pînă la perturbarea echilibrului ecologic. În categoria acestor poluanţi se înscrie ionul amoniu. Concentraţiile ridicate de ioni amoniu în ape prezintă toxicitate pentru viaţa acvatică şi cauzează o creştere excesivă a algelor marine [1].

În literatură sînt semnalate preocupări de îndepărtare a acestui poluant prin diverse procedee. Se cunoaşte selectivitatea deosebită pe care o prezintă clinoptilolitul pentru reţinerea eficientă a ionului amoniu. Tufurile vulcanice din ţara noastră, în special cele de la Mirşid, conţin 70 % clinoptilolit. Studii recente au relevat posibilităţile de utilizare a acestuia, în vederea eliminării unor ioni din apă (Fe, Mn, Cu, NH_4^+), precum şi a unor impurificatori organici [2 – 5].

Ing.RODICA PODE, dr.ing.GEORGETA BURTICĂ, ing.VASILE PODE şi dr.ing.AUREL IOVI, Institutul Politehnic - Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Autorii au studiat calitatea de adsorbant a tufului de Mirşid tratat chimic, în vederea reţinerii ionului amoniu din apă.

Partea experimentală

Fenomenul de adsorbţie pe tuf se desfăşoară cu respectarea legilor generale ale adsorbţiei, la care se adaugă unele comportări particulare, rezultate din alcătuirea structurală caracteristică a acestuia. Proprietăţile adsorbtive şi de schimb ionic sînt determinate de arhitectura reţelei zeolitice, prin volumul liber şi prin sistemul de canale care o străbat. În cazul clinoptilolitului, există un sistem bidimensional de canale intersectabile, în care canalele principale sînt intersectate de canale mai mici. Diametrul efectiv al ferestrelor de acces în canale şi cavităţi determină dimensiunea maximă a moleculei ce poate fi adsorbită, acesta putînd fi modificat prin diverse procedee: preadsorbţia, cinetica diferenţiată, închiderea porilor şi modificarea chimică a suprafeţei [6]. În determinările experimentale autorii s-au preocupat de acest ultim aspect, modificînd structura tufului utilizat prin tratarea chimică cu următorii reactivi: acid clorhidric, hidroxid de sodiu, clorură de sodiu.

Tuful vulcanic de Mirşid, utilizat în experimente, a avut o granulaţie cuprinsă între 200 şi 250 μm. În varianta A, tuful a fost tratat cu soluţie de NaOH 2M,

în raport volumic 1 : 50, la un timp de contact de 60 min, sub agitare. După filtrare, tuful a fost spălat cu apă distilată pînă la pH = 7 şi uscat în etuvă la 105°C, timp de 18 ore. În variantele *B* şi *C*, păstrînd aceleaşi condiţii de tratament, s-au utilizat ca reactivi soluţie de HCl 2M, respectiv soluţie de NaCl 1M, alcalinizată cu hidroxid de sodiu la pH = 12.

În varianta *D* s-a efectuat o dublă tratare chimică în modul următor: tuful tratat în prealabil cu soluţie de HCl 2M, timp de 60 min, la raport volumic 1 : 50, sub agitare, a fost spălat pînă la pH = 7, după care a fost retratat timp de 60 min, cu soluţie de NaCl 1M, NaOH 1M, în acelaşi raport volumic. După filtrare tuful a fost spălat şi uscat în etuvă la 105°C, timp de 18 ore. Probele tratate au fost păstrate în vase închise.

Pentru a reliefa influenţa tratamentului chimic asupra capacităţii de adsorbţie, probele, astfel pregătite, au fost utilizate la determinarea izotermelor de adsorbţie. În acest scop au fost utilizate cantităţi de tuf cuprinse între 1 şi 15 g, introduse în probe de 50 ml soluţie cu conţinut de ioni amoniu, de concentraţie 0,5 mmoli/ml.

Probele au fost menţinute la temperatură constantă timp de 5 zile, timp necesar atingerii echilibrului stabilit experimental. Izotermele de adsorbţie s-au determinat pentru două temperaturi: 20 ± 1 şi 5 ± 1°C. Separarea tufului s-a realizat prin centrifugarea probelor, la o turaţie de 5 000 rot/min, timp de 40 min, folosind o centrifugă tip Janetzki T 23.

Concentraţia ionului amoniu s-a determinat conform STAS 8683 - 70. Probele au fost colorimetrate în cuve de 5 cm, uilizînd un aparat tip SPEKOL EK - 5.

Rezultate şi discuţii

Pe baza datelor experimentale obţinute, s-a studiat relaţia matematică între cantitatea de amoniu adsorbită pe unitatea de masă de tuf şi concentraţia ionului amoniu în soluţie, la echilibru, relaţia descrisă satisfăcător de ecuaţia lui Freundlich:

$$a = k \times C_{ech}^{1/n}$$

în care:

a este cantitatea de substanţă adsorbită raportată la masa adsorbantului (mmoli/g);

C_{ech} - concentraţia la echilibru (mmoli/dm^3);

k, n - constante caracteristice sistemului adsorbant-soluţie, la o anumită temperatură.

Prin liniarizarea ecuaţiei lui Freundlich, s-au trasat izotermele de adsorbţie pentru probele de tuf tratate în variantele *A*, *B* şi *D*, prezentate în figurile 1 - 3. De asemenea, s-au calculat valorile constantelor k şi n, prezentate în tabelul 1, pentru cele două temperaturi de lucru, valori care caracterizează sistemele studiate.

Folosind metodologia de calcul a lui E v e r e t t [4, 7, 8], s-au calculat valorile care caracterizează sistemele studiate din punct de vedere termodinamic, valori

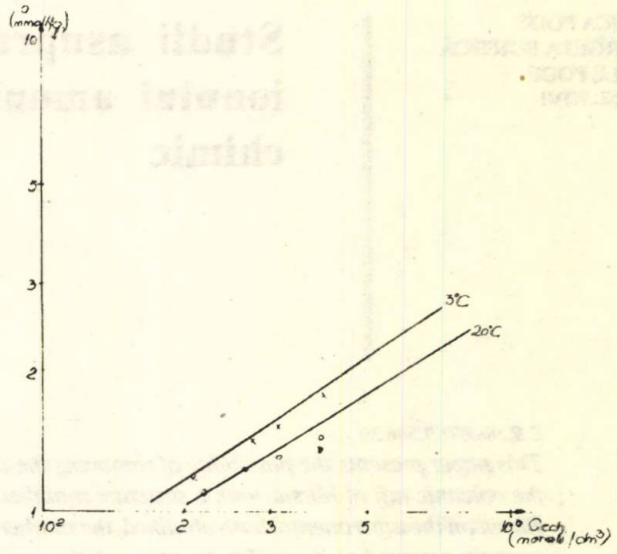


Fig.1. Izoterme de adsorbţie a ionului amoniu pe tuf tratat cu soluţie de NaOH 2M.

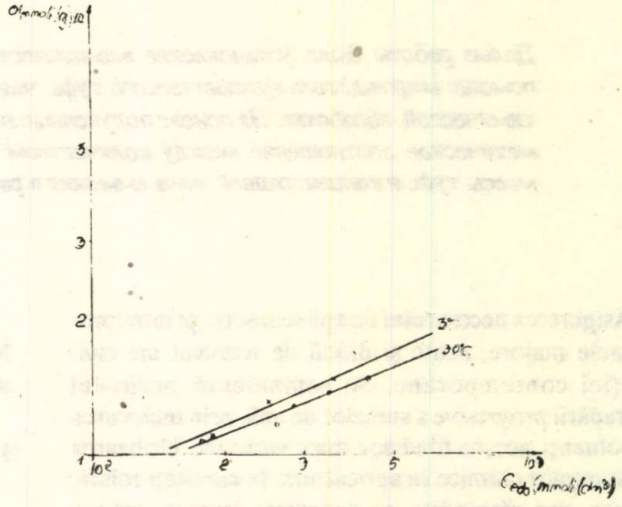


Fig.2. Izoterme de adsorbţie a ionului amoniu pe tuf tratat cu soluţie de HCl 2M.

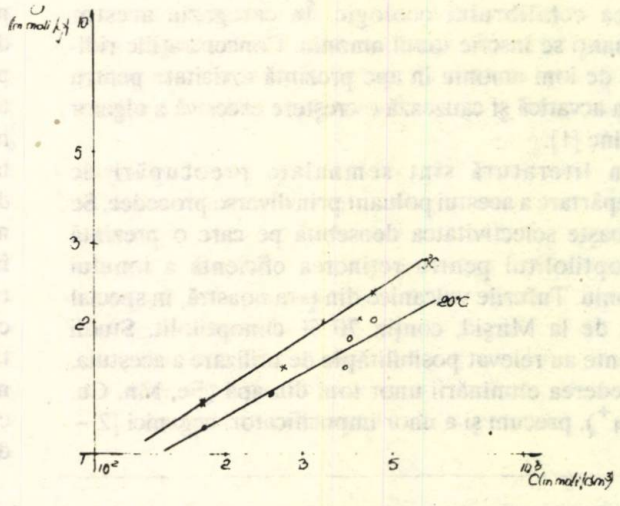


Fig.3. Izoterme de adsorbţie a ionului amoniu pe tuf tratat cu soluţie de HCl 2M, urmat de soluţie NaCl 1M, NaOH 1M.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR k ŞI n DIN ECUAŢIA LUI FREUNDLICH, PENTRU SISTEMELE STUDIATE

Tipul adsorbantului	t = 20°C		t = 5°C	
	k	n	k	n
Tuf tratat cu NaOH 2M	0,66	1,60	0,74	1,43
Tuf tratat cu HCl 2M	0,85	2,66	0,87	2,00
Tuf tratat cu HCl 2M, urmat de NaCl 1M, NaOH 1M.	0,83	1,89	0,89	1,57

Tabelul 2

VALORILE ENTALPIILOR DE ADSORBŢIE ŞI ALE ENERGIEI LIBERE PENTRU SISTEMELE STUDIATE

Tipul adsorbantului	ΔH, kJ/mol m = 1,77 mmol/g	ΔG, kJ/mol
Tuf tratat cu NaOH 2M	- 11,43	- 3,89
Tuf tratat cu HCL 2M	- 10,86	- 6,47
Tuf tratat cu HCL 2M, urmat de NaCl 1M, NaOH 1M.	- 15,56	- 4,60

prezentate în tabelul 2.

Pentru probele de tuf din variantele prezentate, în domeniul de concentraţii în care s-a lucrat, scăderea temperaturii influenţează favorabil procesul de adsorbţie. Tuful tratat chimic conform variantei *D* prezintă, la 20°C, o valoare a capacităţii de adsorbţie de 1,86 mmoli/g, faţă de 1,69 mmoli/g pentru tuful tratat în varianta *A*, respectiv de 1,51 mmoli/g pentru cel tratat în varianta *B*, la aceeaşi concentraţie de echilibru. Aceste valori ale capacităţii de adsorbţie sînt în concordanţă cu valorile obţinute pentru entalpi de adsorbţie, indicînd în varianta *D* realizarea unui grad mai mare de acoperire, cu care este proporţională entalpia de adsorbţie.

Valorile mici ale energiei libere, pentru sistemele studiate, indică faptul că acestea dispun de un potenţial termodinamic scăzut.

Concluzii

Rezultatele obţinute prin tratarea chimică, indică o îmbunătăţire netă a capacităţii de adsorbţie a ionului amoniu, îndeosebi în cazul tufului tratatîn două trepte (cu soluţie de HCl 2M, urmat de soluţie NaCl 1M, NaOH 1M).

Rezultatele urmează a fi corelate cu studiile asupra modificărilor structurale produse în reţeaua zeolitică, datorită acestor tratamente.

Bibliografie

1. BARNEA, M. şi PAPADOPOL, C., "Poluarea şi protecţia mediului", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1975.
2. COCHECI, V., BURTICĂ, G. şi MITITELU, E., Simpozion, "Probleme actuale ale protecţiei, tratării şi epurării apelor în R.S.R.", II, 1984, p.97.
3. COCHECI, V., BURTICĂ, G. şi CÂNDEA, M., Simpozion "Probleme actuale ale protecţiei, tratării şi epurării apelor în R.S.R.", IV, 1984, p.261.
4. COCHECI, V., BURTICĂ, G. LUNGU, E., MÂSU, S. şi BOGATU, C., Rev.Chim. (Bucureşti), 40, nr.3, 1989, p.262.
5. BĂRBAT, A., "Tufurile vulcanice zeolitice", Ed. Dacia, Cluj Napoca, 1989.
6. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BÂLBĂ, N., NAUM, N., VLĂDESCU, L., RUSU, R. şi VASILE, A., "Site moleculare zeolitice", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.
7. EVERETT, D.H., Progresse Colloid and Polymer Science, 65, 1978, p.103.
8. BELLE, J.P. şi TZEZOS, M., Jour. W C F, 59, nr.4 1987, p.191.

Intrat în redacţie: 16.I.1991

LAURENŢIU FILIPESCU
CORNEL BECHERESCU
GABRIELA VASILESCU
MIRCEA POPESCU

Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate

V.Efectul micronutrienţilor asupra stabilităţii mecanice a granulelor de uree

C.Z.:661.717.5:631.841.7:539.4

The effect of the chemical compound containing micronutrients (B,Zn,Mo) on urea prills and granules hardness has been studied using the products of the main industrial technologies of granulation. The prill dimensional stability is slightly affected only for tower prilled product.

Изучалось влияние химических соединений содержащих микроэлементы (B, Zn, Mo) *на механическое сопротивление гранул мочевины, с использованием основных технологии гранулирования промышленных продуктов. Размерная устойчивость гранул продвер гается слабому влиянуюлишь в случае мочевины, сферически гранулированной в колонах.*

Utilizarea micronutrienţilor alături de nutrienţii majori (azot, fosfor, potas u) s-a dovedit a fi indispensabilă din multe puncte de vedere. Dintre acestea, pe primul plan se situează corectarea deficitului existent în compoziţia chimică a diverselor tipuri de sol, precum şi exploatarea efectelor sinergetice ale micronutrienţilor asupra gradului de asimilare a macronutrienţilor [1].

Îngrăşămintele cu micronutrienţi se fabrică prin două procedee distincte principlal:

- mixtarea după granulare;
- cogranulare.

Primul procedeu, indiferent de varianta aplicată, duce la un produs neomogen, mai ales în cazul sortimentelor cu concentraţie redusă a micronutrienţilor. Cel de-al doilea procedeu permite obţinerea unui produs omogen şi, deci, a unui control efectiv al dozelor încorporate în sol. Totuşi, cogranularea nu poate fi practicată întotdeauna, deoarece proprietăţile fizico-mecanice ale granulelor pot fi uneori afectate pînă la o limită inacceptabilă din punct de vedere comercial [1]. În această lucrare este analizat efectul prezenţei micronutrienţilor (zinc, bor şi molibden) asupra rezistenţei mecanice a granulelor de uree fabricate prin perlare în ulei mineral şi, respectiv, granulare pe taler.

Partea experimentală

Probele de uree perlate în turn au fost recoltate direct dintr-o instalaţie industrială exploatată în regim normal de lucru. Adaosurile de micronutrienţi, care sînt solubile în ureea topită, au fost dozate direct în topitură, înainte de granulare. Perlarea în ulei mineral a fost efectuată în laborator într-o instalaţie cu funcţionare discontinuă [2]. Şarjele conţinînd adaosurile au fost topite rapid şi apoi dispersate sub formă de picături în ulei mineral tip TBA-64B, răcit continuu la 20°C.

Uleiul rămas la suprafaţa granulelor a fost îndepărtat prin centrifugare şi apoi prin spălare cu eter de petrol (numai în scopul conservării probelor pentru analize). Granularea pe taler a fost efectuată într-o instalaţie-pilot cu capacitatea de 10 t/zi.

Analiza chimică a şarjelor granulate pe taler, respectiv perlate în ulei mineral, este dată în tabelul 1.

Probele prelevate din fiecare sortiment granulat au fost supuse analizelor chimice şi fizico-chimice uzuale pentru caracterizarea îngrăşămintelor granulate [1, 2]. Rezistenţa mecanică a granulelor a fost exprimată prin forţa de strivire în kgf/granulă (rezistenţa statică), respectiv prin fracţiunea (în procente) mărunţită la impact sub o presiune de 2,5 ata (rezistenţa dinamică). Rezultatele a 100 măsurători au fost prelucrate statistic [1, 2].

Rezultate experimentale

Micronutrienţii luaţi în consideraţie în această lucrare au fost borul, zincul şi molibdenul. Elementele respective au fost dozate în topitura de uree sub formă de acid boric, oxid de zinc, şi, respectiv, molibdat de amoniu. Topitura supusă granulării în ulei a fost amonizată pentru a preveni formarea biuretului. Întrucît dozarea şi amestecarea componenţilor trebuie să fie rapide (pentru a se evita formarea biuretului prin

Prof.dr.ing.LAURENŢIU FILIPESCU şi ing.MIRCEA POPESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Chim.CORNEL BECHERESCU şi ing.GABRIELA VASILESCU, Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice - Craiova.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ŞARJELOR DE UREE SUPUSĂ GRANULĂRII ÎN ULEI MINERAL*

Compoziţia, %	Martor	Şarje				
		A(1%B)	B(2%)	C(1%Zn)	D(2%Zn)	E(3%Zn)
Bor	-	0,98	1,64	-		-
Zinc		-	-	-1,2	2,4	3,6
H_2O	0,72	1,25	1,94	1,02	1,05	1,03
Alcalinitate	0,6	0,4	0,8	0,5	1,05	1,5
Azot	45,0	42,1	40,7	43,3	43,2	41,6

* Uleiul rămas la suprafaţa granulelor nu a fost determinat cantitativ.

degradarea ureei), concentraţiile menţionate în tabelul 1 trebuie să fie considerate aproximative, cu variaţii posibile de ± 20%.

Pentru a ilustra efectul micronutrienţilor, în tabelul 2 este dată variaţia rezistenţei mecanice statistice în funcţie de concentraţia adaosurilor pentru granulele perlate în ulei, care au rezistenţa mecanică cea mai ridicată. S-a ales acest procedeu de granulare deoarece intervalul de variaţie probabil este maxim. Aşa cum reiese din tabel, rezistenţa mecanică a granulelor nu este influenţată de prezenţa micronutrienţilor (se ia în consideraţie, în primul rînd, intersecţia intervalelor de încredere a mărimilor măsurate) şi nici de variaţia compoziţiei topiturii conform tabelului 1.

Tabelul 2

REZISTENŢA MECANICĂ STATICĂ A GRANULELOR DE UREE PERLATE ÎN ULEI (DIMENSIUNEA GRANULELOR 3,15-4,00 mm)

Şarja	Rezistenţei mecanică		
	media R, kgf/granulă	abaterea medie standard	intervalul de încredere a măsurătorilor
Martor	2,5	0,486	2,27-2,71
C(1%Zn)	2,4	0,404	2,13-2,54
D(2%Zn)	2,6	0,678	2,35-2,87
E(3%Zn)	2,5	0,496	2,27-2,72
B(2%B)	2,4	0,481	2,16-2,60
F(0,2Mo)	2,5	0,516	2,25-2,71

Desigur, efectul prezenţei micronutrienţilor poate fi diferenţiat în funcţie de procedeul de granulare. În figura 1 sînt prezentate sintetic datele privind rezistenţa mecanică statică a granulelor de uree din fracţiunea 2,0-2,5 mm obţinute prin aceste trei procedee de granulare. Din această figură se poate observa faptul că prezenţa borului şi a zincului afectează numai calitatea granulelor obţinute prin perlare în turn, în care caz rezistenţa mecanică statică scade cu 20-25%. Celelalte procedee de granulare conduc la granule stabile dimensional. Creşterile din figura 1 sînt efectul schimbării procedeului de granulare. Practic, prezenţa micronutrienţilor nu afectează calitatea granulelor. Acest aspect este ilustrat şi în tabelul 3, unde sînt prezentate rezultatele măsurătorilor privind rezistenţa mecanică dinamică a granulelor de uree pe fracţiuni granulometrice. Din considerente practice se apreciază că rezistenţe mecanice dinamice mai mari de 95% sînt acceptabile pentru toate sortimentele de îngrăşăminte [1]. În consecinţă, toate sortimentele din tabelul 3 pot fi considerate acceptabile din punct de vedere comercial.

În sprijinul celor afirmate vin şi rezultatele analizelor difractometrice ale probelor preparate, precum şi microfotografiile granulelor obţinute prin cele trei metode de granulare. Prin difracţie de raze X s-a evidenţiat faptul că micronutrienţii sînt încorporaţi în reţeaua cristalină a ureei fie sub formă de soluţii solide,

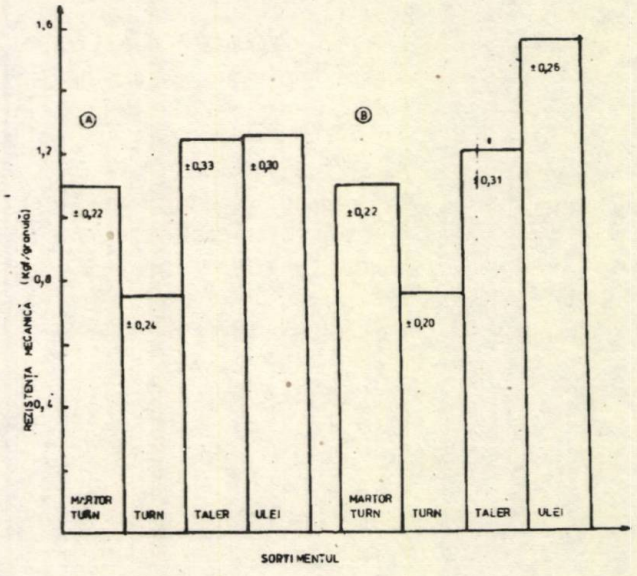


Fig.1. Rezistenţa mecanică statică a granulelor de uree din fracţiunea 2,0-2,5mm, obţinute prin trei procedee de granulare: A- 2%Zn cu ZnO; B - 2%B cu H_3BO_3

Tabelul 3

REZISTENŢA MECANICĂ DINAMICĂ A GRANULELOR DE UREE COGRANULATE CU MICRONUTRIENŢI (SORTIMENTE PERLATE ÎN ULEI)

Rezistenţa mecanică dinamică, %	Fracţiunea granulometrică, mm	Şarje				
		A(1%B)	B(2%B)	C(1%Zn)	D(2%Zn)	E(3%Zn)
Granule stabile dimensional	1-1,6	98,2	96,0	97,4	-	99,0
	1,6-2,0	98,7	96,5	97,6	96,0	98,5
	2,0-2,5	98,9	98,1	95,0	96,8	98,0
	Total:	98,6	96,5	95,0	95,0	97,5

fie sub formă de combinaţii, fără modificări sensibile ale celulei cristaline. Microfotografiile granulelor obţinute prin granularea pe taler arată clar că prezenţa borului nu afectează stuctura microcristalină a granulei.

Concluzii

1. A fost analizat efectul micronutrienţilor zinc, bor şi molibden asupra rezistenţei mecanice a granulelor de uree.

2. S-a dovedit experimental că, indiferent de procedeul de granulare, calitatea granulelor nu este afectată de prezenţa adaosurilor introduse în topitura de uree înainte de granulare.

Notă: Autorii pun la dispoziţia celor interesaţi microfotografiile granulelor preparate în condiţiile menţionate în textul articolului.

Bibliografie

1. FILIPESCU, I.., Proprietăţile fizico-mecanice ale îngrăşămintelor granulate. M.I.Ch. Bucureşti. 1985
2. FILIPESCU, I.., ZAHARIA, A., MEGHEA, A., BECHERESCU, C. şi BRAŞOVEANU, D., Rev.Chim. (Bucureşti). 37. nr.5. 1986. p.287.

Intrat în redacţie:28.VI.1990

IOSIF NAGY
LIVIU IONIŢĂ
OVIDIU MUNTEAN

Cinetica absorbţiei oxizilor de azot în soluţii de uree

C.Z.:661.717.5:66.07:661.98

In order to study the kinetics of nitrogen oxides absorption in acidified urea solutions, a double mixed reactor, without gradients for both phases, was used. Based on the experimental results obtained, the fast reaction kinetic regime, with the B reagent concentration in the liquid film constant, being considered more feasible, the $\sqrt{DA}\, k/H_A$ group values were calculated, i.e. the parameter of the corresponding total rate expression.

Для изучения кинетики абсорбции окислов азота в подкисленных растворах мочевины был построен реактор с двойным перемешиванием, без градиентов в обеих фазах. На основании полученных экспериментальных результатов считают более вероятным кинетический режим быстрой реакции при постоянной концентрации реактанта E в плёнке жидкости и были рассчитаны значения группы $\sqrt{D_A}\, k / H_A$, параметра выражения соответствующей глобальной скорости.

În cursul producerii industriale a acidului azotic se elimină în atmosferă cantităţi considerabile de gaze reziduale, care conţin oxizi de azot, NO_x. Deoarece prezenţa acestora contribuie la formarea smogului fotochimic, controlul concentraţiei de NO_x constituie o problemă actuală şi de importanţă crescîndă, chiar critică pentru fabricile de acid azotic care lucrează la o presiune scăzută (2 pînă la 2,5 at.) [1].

Dintre procedeele de îndepărtare a oxizilor de azot din gazele reziduale, procedeele uscate prezintă o serie de dezavantaje şi dificultăţi majore, astfel încît procedeele umede par mai atractive, mai ales dacă în urma reacţiei în fază lichidă rezultă produse secundare valorificabile.

În acest articol autorii îşi propun să studieze cinetica procesului de absorbţie a oxizilor de azot în soluţii de uree - acid azotic, în vederea obţinerii informaţiilor necesare determinării expresiei vitezei procesului de absorbţie cu reacţie chimică.

I. Cinetica procesului

Problema absorbţiei oxizilor de azot în soluţii care conţin reducători organici face obiectul multor brevete [2 – 5]. Reducătorii organici studiaţi conţin cel puţin o grupă amino, putînd fi reprezentaţi prin formula generală R-*X*-NH_2, unde R poate fi o grupare alchil, ciclică, heterociclică, hidroxi, alcoxi, iar *X* poate fi gruparea carbonil, sulfanil, tionil. Pot fi folosite, deci, amide simple, sulfonamide, acidul carbamic, tiocarbamic sau carbamaţi.

Faţă de toate substanţele enumerate, ureea are marele avantaj al preţului redus şi al unei producţii existente în cantitate mare.

1. Mecanismul absorbţiei

S z c z y p i n s k i şi alţii [6] au studiat amănunţit absorbţia oxizilor de azot în soluţii de uree - acid azotic. Mecanismul propus de ei este următorul:

- în cazul în care se foloseşte doar uree:

$$NO + NO_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3 \quad (2)$$

$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 3H_2O \quad (3)$$

- în cazul soluţiei uree - acid azotic:

$$CO(NH_2)_2 + HNO_3 \rightarrow CO(NH_2)_2.HNO_3 \quad (4)$$

$$2CO(NH_2)_2.HNO_3 + NO + NO_2 \rightarrow 2CO_2 + 2N_2 + 2NH_4NO_3 + H_2O \quad (5)$$

Ing.IOSIF NAGY, prof.dr.ing.OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic - Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială şi ing.LIVIU IONIŢĂ, Centrul de Calcul al Departamentului Industriei Chimice şi Petrochimice- Bucureşti.

În cadrul acestui mecanism, se presupune că, sub acţiunea oxidantă a acidului azotic, se formează din uree radicali liberi .NH_2, care reacţionează cu NO după schema:

$$NH_2 + NO \longrightarrow N_2 + H_2O \qquad (6)$$

Rezultă ca produşi principali, în faza lichidă, azotatul de amoniu, care poate fi valorificat ca îngrăşământ, iar în fază gazoasă, bioxidul de carbon şi azotul nepoluant.

2. Cinetica proceselor de absorbţie cu reacţie chimică

Desigur, obţinerea unei expresii a vitezei globale a procesului, utilizabilă în dimensionare, este posibilă şi cu acceptarea unor ipoteze simplificatoare.

Să presupunem că un component *A* din faza gazoasă se absoarbe în lichid şi reacţionează acolo cu reactantul *B*, după o cinetică de ordinul doi:

$$A_{(G)} + B_{(L)} \longrightarrow R_{(L)} \qquad (7)$$

cu expresia de viteză a reacţiei chimice:

$$v_{RA} = k C_A C_B \qquad (8)$$

Viteza globală a procesului de absorbţie cu reacţie chimică, definită ca fluxul de component limitativ transferat prin interfaţa gaz - lichid, are o expresie complicată, în funcţie de modul în care fenomenele de transfer de masă din faza gazoasă şi faza lichidă se cuplează cu reacţiile chimice din faza lichidă sau/şi faza gazoasă şi de gradienţii de temperatură care se stabilesc în jurul interfeţei.

Admiţînd că *B* are presiunea de vapori neglijabilă, că temperatura este constantă în ambele faze şi adoptînd modelul celor două filme pentru transferul de masă, pentru reacţia (7) se pot defini, funcţie de solubilitatea reactantului din faza gazoasă, de concentraţia relativă a reactanţilor în fiecare fază, de rezistenţa relativă a etapelor de transfer de masă şi de reacţie chimică, opt regimuri cinetice distincte, de la reacţia instantanee, controlată de transferul de masă, la reacţia foarte lentă, în care etapa determinantă de viteză este reacţia chimică (fig.1, tabelul 1) [7].

II. Instalaţia experimentală

Pentru decelarea pe cale experimentală a expresiei de viteză corespunzătoare, este necesar să se cunoască influenţa diferiţilor parametri asupra vitezei procesului, ilustrată în tabelul 2 [7]. Semnul "+" înseamnă o influenţă efectivă, semnul "–" absenţa influenţei, iar semnul "+?" arată un efect probabil, însă o ecuaţie generală de viteză nu este definită încă.

O schemă care se poate folosi pentru identificarea regimului cinetic după răspunsul obţinut la variaţia

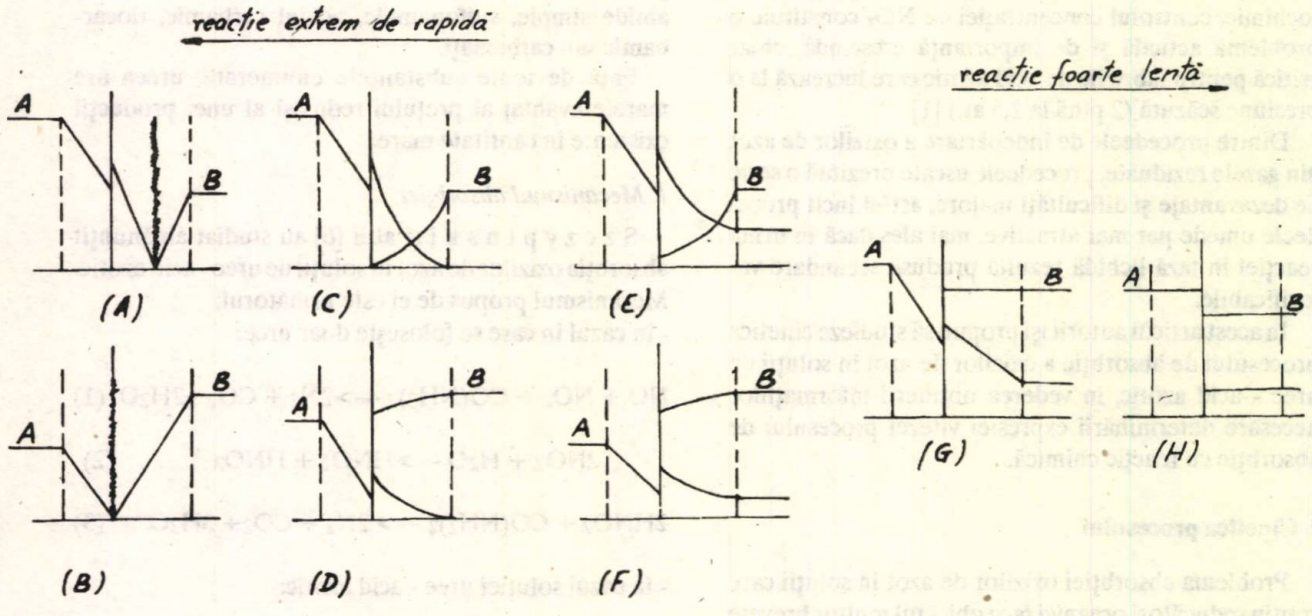


Fig.1. Profile de concentraţie în jurul interfeţei pentru regimurile cinetice caracteristice.

Tabelul 1

EXPRESII DE VITEZĂ

Nr.	Regimul cinetic	Expresia de viteză
1	A	$v_{pA} = \dfrac{\dfrac{D_B C_B}{D_A b} - \dfrac{p_A}{H_A}}{\dfrac{1}{H_A k_{Ag}} + \dfrac{1}{k_{Al}}}$
2	B	$v_{pA} = k_{Ag} p_A$
3	C	$v_{pA} = \dfrac{p_A}{\dfrac{1}{k_{Ag}} + \dfrac{H_A}{k_{Al} E}}$
4	D	$v_{pA} = \dfrac{p_A}{\dfrac{1}{k_{Ag}} + \dfrac{H_A}{D_A k C_B}}$
5	G	$v_{pA} = \dfrac{p_A}{\dfrac{1}{k_{Ag}} + \dfrac{H_A}{k_{Al}} + \dfrac{H_A}{k C_B}}$
6	H	$v_{pA} = k C_A C_B$

Obs.: Pentru cazurile E şi F nu au fost elaborate încă expresii de viteză generale

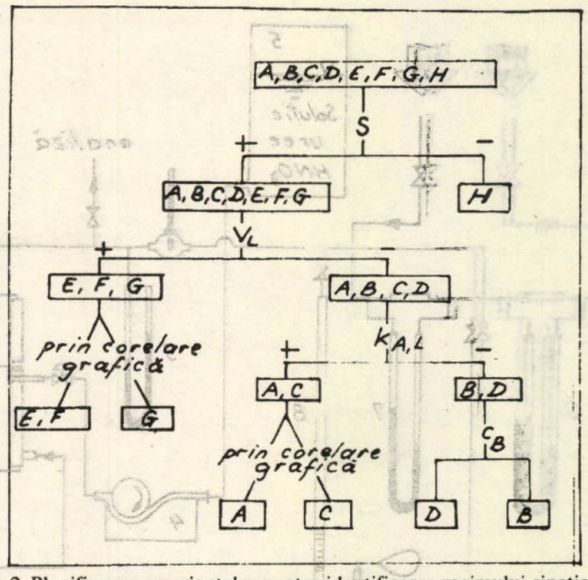


Fig.2. Planificarea experienţelor pentru identificarea regimului cinetic la absorbţia cu reacţie chimică.

Tabelul 2

IDENTIFICAREA REGIMULUI CINETIC [7]

Variabila	Regimul cinetic							
	A	B	C	D	E	F	G	H
C_B	+	-	+	+	+?	+?	+	+
p_A	+	+	+	-	+?	+?	+	+
S	+	+	+	+	+	+	+	-
V_L	-	-	-	-	+	+	+	+
$k_{A,L}$	+	-	+	-	+?	+?	+	-
$k_{A,g}$	+	+	+	+	+?	+?	+	-
k	-	-	+	+	+?	+?	+	+

unuia dintre parametrii menţionaţi în tabelul 2 este prezentată în figura 2 [7].

Instalaţia experimentală realizată permite variaţia independentă a acestor parametri. Ea este structurată în:

- reactor;
- sursă de oxizi de azot;
- sistem de măsură şi analiză

şi este prezentată în figura 3.

Partea centrală a instalaţiei este reactorul cu dublă amestecare, de fapt o extindere a reactorului fără gradient în ambele faze, des întîlnit în studiul proceselor chimice pe catalizatori poroşi (fig.4) [7]. Pentru faza gazoasă se foloseşte un amestecător cu palete, iar pentru faza lichidă, un agitator cu elice. Pentru uniformizarea amestecării şi obţinerea unei interfeţe liniştite, plane, în faza lichidă sînt montate patru şicane verticale, care se continuă şi pe fundul reactorului, aflate la aproximativ 2 mm distanţă de peretele reactorului.

Reactorul este prevăzut pe ambele tronsoane cu manta, care permite termostatarea la diferite temperaturi.

În capacul superior şi cel inferior sînt practicate orificii pentru montarea termometrelor, iar în capacul superior este montat racordul de legătură la manometrul de măsură a presiunii din reactor.

Gazul se alimentează şi se evacuează din aparat prin racorduri montate în capac. Soluţia de uree - acid azotic se alimentează din rezervor fie prin cădere liberă, fie cu ajutorul pompei peristaltice, introducîndu-se prin racordul montat la partea superioară a zonei de lichid şi eliminîndu-se prin racordul de fund continuat cu un preaplin. Nivelul lichidului este reglat cu ajutorul şurubului micrometric, care permite ridicarea sau coborîrea exactă a sifonului de evacuare.

Mărimea suprafeţei de contact între lichid şi gaz este determinată de aria decupaţiilor din placa introdusă între tronsonul fazei gazoase şi cel al fazei lichide.

III. Metode de analiză a oxizilor de azot

Analiza oxizilor de azot în amestecul gazos de alimentare/evacuare are loc în două etape în paralel [8]. În prima etapă se barbotează amestecul de oxizi şi N_2 prin acid sulfuric cu densitatea de 1,6 g/cm^3, care dizolvă NO, NO_2 şi N_2O_4, rămînînd nedizolvat o parte din NO. Se determină astfel cantitatea de NO în exces faţă de cea legată în proporţie 1:1 de NO_2.

În a doua etapă se determină conţinutul total de

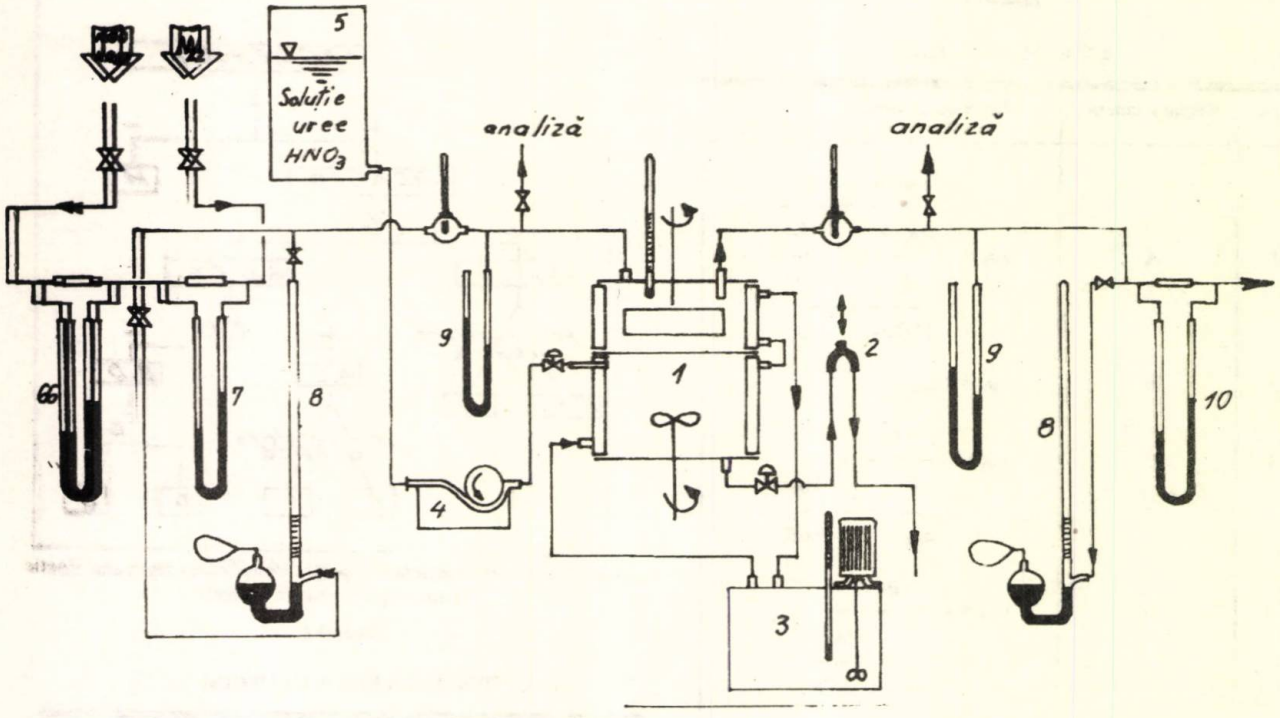


Fig.3. Schema instalaţiei experimentale:

1 - reactor dublu amestecat; 2 - preaplin;3 - termostat; 4 - pompă peristaltică; 5 - rezervor soluţie; 6 - fluometru NOx; 7 - fluometru N2; 8 - debitmetru cu bulă; 9 - manometru; 10 - fluometru.

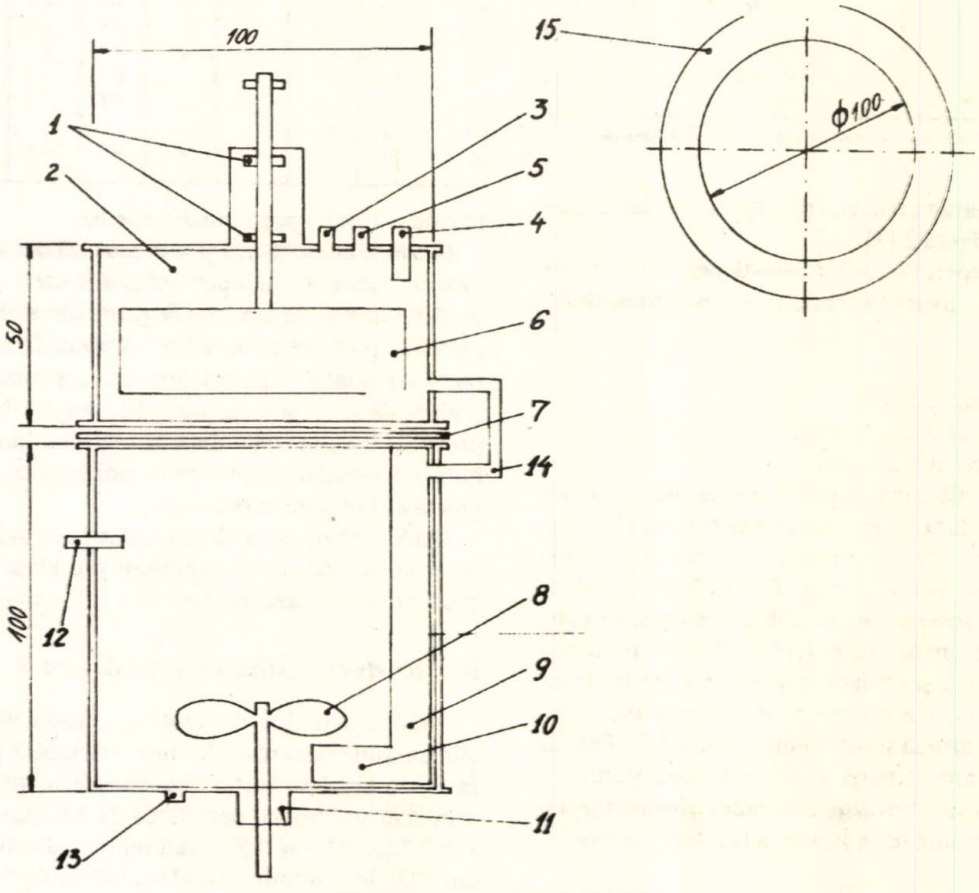


Fig.4. Reactor cu amestecare dublă:

1 - inele de etanşare; 2 - termometru; 3 - racord manometru;4 - intrare gaz; 5 - ieşire gaz; 6 - turbină cu 4 palete;7 - placă de interfaţă; 8 - elice cu trei braţe; 9 - şicane;10 - termometru; 11 - cap de etanşare; 12 - intrare lichid; 13 - ieşire lichid; 14 - sticlă de nivel; 15 - placă interfacială.

Tabelul 3

DATE EXPERIMENTALE

Nr.	T_{gaz} reactor, C	T_{lichid} reactor, C	Pres. reactor, mm H_2O	Debit soluţie, l/h	Debit gaz intrare, l/h	Pres. gaz intrare, mm H_2O	Debit gaz ieşire l/h	T_{gaz} intrare, C	T_{gaz} ieşire, C	NO_x intrare reactor, % vol	NO_x ieşire reactor, % vol	Pres. barometrică, mm Hg	Compoziţie soluţie: uree, %	HNO_3 %
1	28,5	27	27	1,28	52,9	37	50	21	22	1,27	1,14	759,2	1	10
2	28,5	27	26	1,21	52,4	36	50,2	21	22,5	1,25	1,11	759,2	1	10
3	35,5	35,5	25	0,95	52,8	35	50	22	22,5	2,26	1,45	755,5	1	10
4	35	35	24	0,95	52,6	35	49,2	22	22,5	2,12	1,65	755,5	1	10
5	43	45	29	1,10	46	37	41,6	21	22,5	3,89	2,61	756	1	10
6	42,5	45	31	1,22	45,9	36	40,6	21,5	23	4,43	3,02	756	1	10
7	28,5	27	33	1,26	51,4	43	48,2	22,5	23	0,73	0,28	759,2	3	10
8	28,5	27	33	1,18	51	45	48	22,5	23	0,89	0,32	759,2	3	10
9	42,5	44	28	1,06	45	38	40,9	21	23	4,45	3,52	756	3	10
10	43	44	29	1,10	44,4	37	40	21	23	4,52	3,10	756	3	10
11	35	35	28	0,90	52	40	50	21,5	22	1,91	1,22	755,5	3	10
12	35	35	27	0,90	50,1	38	50	21,5	22	2,06	1,31	756	3	10
13	27,5	26,5	23	1,12	52,2	32	49,3	21	21,5	1,28	0,30	759,2	5	10
14	28	27,0	35	1,16	50	43	47,8	21	21,5	1,13	0,38	759,2	5	10
15	34,5	35	15	0,95	52,4	27	50	22	22,5	2,5	1,2	755,5	5	10
16	35	35,5	16	0,95	52,8	28	50	22	22,5	2,58	1,16	755,5	5	10
17	42,5	45	30	1,26	46,8	38	42,3	21	22,5	5,86	4,16	756	5	10
18	42,5	45	30	1,23	46,2	37	41,6	21	22,5	4,26	3 ,49	756	5	10

oxizi de azot prin oxidare cu H_2O_2 soluţie 10 %. Acidul azotic rezultat este titrat cu NaOH 0,1 N, în prezenţă de bromfenol şi roşu de metil.

IV. Rezultate experimentale

Au fost executate 18 experienţe la temperaturi cuprinse între 26,5 şi 45°C şi concentraţii de uree de 1, 3 şi 5 %. Experienţele au fost efectuate la turaţia constantă a amestecătoarelor, cu aria interfeţei gaz - lichid de 78,5 cm^2. Rezultatele sînt trecute în tabelul 3.

Cu ajutorul acestor date au fost calculate valorile vitezei globale de absorbţie. Conform definiţiei adoptate:

$$\nu_{pA} = \frac{D_{vi}P}{RTS}(Y_{A1} - Y_{A2}),\ mol/m^2h \qquad (9)$$

unde:

D_{vi} este debitul de inert (N_2), l/h;

Y_A - raportul molar al oxidului NO_x;

S - aria interfeţei gaz - lichid, m^2;

T - temperatura absolută, K;

R - constanta universală a gazelor.

indicii 1 şi 2 se referă, respectiv, la intrare şi ieşire.

Rezultatele acestor calcule sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

VITEZA DE ABSORBŢIE

Nr. crt.	Temperatură reactor, C	Compoziţie soluţie uree, %	Compoziţie soluţie HNO_3, %	Compoziţie gaz intrare, % NOx (vol)	Compoziţie gaz ieşire, % NOx (vol)	Viteza procesului de absorbţie mol/m^2h	$\sqrt{D_{NO/H_2O}}$ $(l/mol)^{1/2}$
1	27,8	1	10	1,27	1,14	0,36	7,50
2	27,8	1	10	1,25	1,11	0,38	8,33
3	35,5	1	10	2,26	1,45	2,22	36,54
4	35	1	10	2,12	1,62	1,36	20,04
5	44	1	10	3,89	2,61	3,05	278,7
6	43,8	1	10	4,43	3,02	3,32	262,2
7	27,8	3	10	0,73	0,28	1,18	578,6
8	27,8	3	10	0,89	0,32	1,50	643,5
9	35	3	10	1,91	1,22	1,88	212,7
10	35	3	10	2,06	1,31	2,01	211,7
11	43,3	3	10	4,45	3,52	2,18	85,4
12	43,5	3	10	4,52	3,10	3,23	146,0
13	27	5	10	1,28	0,30	2,66	943,4
14	27,5	5	10	1,13	0,38	1,96	548,2
15	34,8	5	10	2,50	1,20	3,55	332,1
16	35,2	5	10	2,58	1,16	3,90	359,6
17	43,8	5	10	5,86	4,16	3,99	102,4
18	43,8	5	10	4,26	3,49	1,85	56,6

Aşa cum era de aşteptat, viteza procesului de absorbţie creşte cu temperatura, deşi uneori la aceeaşi temperatură se obţin valori destul de distanţate, ceea ce se poate datora erorilor inerente analizei cu H_2O_2 a compoziţiei fazei gazoase. De asemenea, viteza de absorbţie creşte cu creşterea concentraţiei ureei în soluţie.

Coroborînd aceste rezultate cu observaţiile preliminare, conform cărora viteza de recţie nu depinde de turaţia amestecătorului din faza lichidă, însă este influenţată de vălurirea interfeţei provocată de o turaţie excesivă a amestecătorului din faza gazoasă, precum şi cu unele studii referitoare la reacţii ale oxizilor de azot cu alţi reducători, se poate admite că regimul cinetic D este cel mai probabil să existe în condiţiile acestor experienţe.

Neglijînd rezistenţa la transferul de masă în faza gazoasă şi variaţia concentraţiei de uree în filmul de

lichid, viteza globală a procesului are expresia [9]:

$$v_{PA} = C_A\sqrt{D_A k\, C_B} \qquad (10)$$

unde:

C_A este concentraţia de echilibru a lui A, corespunzătoare presiunii parţiale a acestuia în faza gazoasă, $C_A = p_A/H_A$;

D_A - coeficientul de difuziune a lui A în faza lichidă;

k - constantă de viteză a reacţiei;

C_B - concentraţia molară a lui B;

H_A - constanta lui Henry.

Deoarece, în cazul experienţelor analizate A este un amestec de oxizi, nu s-au determinat valorile pentru constanta de viteză, ci pentru grupul $\sqrt{D_A k}/H_A$. Rezultatele sînt date în tabelul 4.

Valorile acestui grup arată o împrăştiere destul de mare, cu variaţii mari, care pot fi atribuite eventualelor erori de analiză şi de citire a parametrilor măsurabili. Valorile grupului depind, evident de temperatură, însă din cauza împrăştierii mari nu s-a încercat obţinerea unei corelaţii.

În absenţa unor determinări experimentale în sisteme identice, rezultatele de faţă au fost comparate cu datele din literatura de specialitate [10]. În lucrarea respectivă oxizii de azot s-au absorbit într-o soluţie de uree 1,29 mol/l în soluţie de HNO_3 10 %, într-o coloană cu bule, scurtă, cu înălţimea $h = 0{,}35$ m, cu aria secţiunii transversale $S = 26\ cm^2$, cu debitul de inert $D_{vi} = 0{,}100$ l/min, operată la presiunea de 1 at.

Pentru asemenea coloane, în cazul în care gazul este sărac în componentul A, se recomandă formula [9]:

$$h = -\frac{1}{B}\ln\frac{Y_{A1}}{Y_{A2}} \qquad (11)$$

unde: $B = \dfrac{\sigma P S D_A k C_B}{D_{vi} H_A}$

Cu aceste date şi cu valoarea uzuală a ariei specifice $\sigma = 20\ m^2/m^3$, rezultă pentru grupul $\sqrt{D_A k}/H_A$ valoarea 48,3 $(1\ mol)^{1/2}/m^2 h\ at$, care se înscrie în plaja valorilor obţinute în cazul experienţelor prezentate.

V. Concluzii

Instalaţia experimentală realizată corespunde scopului propus, permiţînd determinarea vitezei de absorbţie a oxizilor de azot în soluţii de uree acidulate, pentru diferite domenii de concentraţii şi temperaturi. Rezultatele determinărilor experimentale confirmă, pentru condiţiile date, că este plauzibilă presupunerea regimului cinetic D, admisă şi de alte surse [6, 7].

Odată regimul cinetic admis, rezultatele experimentale permit determinarea grupului $\sqrt{D_A k}/H_A$, parametrul principal al expresiei de viteză corespunzătoare, care intervine în calculele de dimensionare. Precizia rezultatelor experimentale este determinată de precizia analizei fazei gazoase, împrăştierea rezultatelor obţinute indicînd necesitatea introducerii unor metode mai exacte de analiză.

Notaţii

C - concentraţia molară, mol/l;

D_A, D_B - coeficienţii de difuziune respectiv ai reactanţilor A şi B în faza lichidă;

k - constanta de viteză a reacţiei chimice, l/mol h;

k_A - coeficientul parţial de transfer de masă;

p - presiune, at.;

v_{pA} - viteza procesului, mol/m^2 h;

v_{RA} - viteza reacţiei chimice, mol/m^3 h;

Y - raport molar;

σ - aria interfacială specifică, m^2/m^3.

Indici:

A - reactantul A;

B - reactantul B;

g - faza gazoasă;

l - faza lichidă.

Bibliografie

1. x x x Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auflage, System N4, Lifernung 3, 1936, 1968, Verlag Chemie, Berlin.
2. FUNK, A.B., MOORE, J.C., Brevet S.U.A. 3528797, 1970.
3. WARSHAW, A., Brevet S.U.A. 3565575, 1971.
4. x x x Brevet Germania 2733723, 1969.
5. x x x Brevet Canada 3826810, 1971.
6. SZCZYPINSKI, Z. et al., Przemysl Chemiezny, 51, nr.3, 1972, p.156.
7. LEVENSPIEL, O., GODFREY, H.J., Chem. Eng. Sci. 29, 1974, p.1723.
8. WILSON, C.L., Comprehensive analytical Chemistry, vol. Clasical analysis, Elsevier Publishing Company, New York, 1959.
9. MIHAIL, R., MUNTEAN, O., Reactoare chimice, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
10. LEWIS, W.H., Nitrogen oxides removal, Noyes data Corporation, London, 1975.
11. COUNCE, R.M., PERONA, J.J., AIChEJ, 29, nr.1, 1983, p.1.
12. BRAVO, J.L. şi alţii, Hydrocarbon Process, 64, nr.1, 1985, p.91.
13. SELBY, G.W., COUNCE, R.M., Ind.Eng.Chem. Res., 27, nr.10, 1988, p.1917.

Intrat în redacţie: 7.VIII.1990

IOSIF LINGVAY
RODICA GALASIU
IOAN GALASIU
MARIANA LUNGU

Studiul comportării electrochimice a ceramicii pe bază de SnO_2 în apă de mare

C.Z.:541.13:666.3

A ceramic mass based on sintered SnO_2 was prepared and characterized from the electrical and electrochemical viewpoint. The experimental data processing showed that the electrical resistivity of the ceramic material is lower than 6 Ω cm and allows high current density (1000 A/m^2) anodic polarization in sea water without dissolving or degrading.

Получена и охарактеризована с электрической и электрохимической точки зрения кера мическая масса на основе синтеризированного SnO_2. Из обработки экспериментальных данных следует, что полученный керамичесий материал обладает объёмной сопро тивляемостью ниже 6 ом см и допускает при анодной поляризации в морской воде плотнос ти тока выше 1000 A/м^2 *без порчи или растворения.*

Studiul electrochimic al diverselor materiale care nu se dizolvă în timpul polarizării anodice, într-un electrolit dat, prezintă o importanţă practică deosebită, atît sub aspectul găsirii materialului cel mai adecvat pentru confecţionarea anozilor inerţi, care să servească la instalaţiile de protecţie catodică activă, cît şi a anozilor inerţi în diverse electrolize sau sinteze electrochimice [1].

În această lucrare se studiază atît prepararea, cît şi caracterizarea electrică şi electrochimică a unui material ceramic pe bază de SnO_2, în scopul utilizării acestuia drept electrod insolubil la protecţia catodică activă a navelor maritime şi a construcţiilor portuare, domeniu în care, în prezent, sînt utilizaţi anozii din titan platinat [1].

Partea experimentală

A fost realizat un material ceramic pe bază de SnO_2, sub formă de pastile cu diametrul de 10 mm şi înălţimea de 3 - 6 mm , prin amestecare de pulberi de SnO_2 94 - 95 % cu adaosuri de CuO; TiO_2; Sb_2O_3 şi Pb_3O_4.

Amestecul format a fost presat la 150 atm. şi sinterizat la 1200 - 1300°C în aer. După sinterizare, pastilele au o densitate de 6,0 - 6,7 g/cm^3 şi o rezistenţă mecanică bună. S-a măsurat rezistivitatea electrică de volum a pastilelor astfel preparate. Pentru aceasta, pastilele au fost metalizate pe ambele feţe cu pastă conductoare de argint, iar măsurătorile s-au făcut în condiţii de termostatare în apă, prin determinarea căderilor de tensiune la diverşi curenţi de injecţie.

Pastilele metalizate pe o faţă au fost montate într-un tub de sticlă, formînd electrozi de studiu [2], cu ajutorul cărora s-au trasat curbele de polarizare anodică cu potenţiostat PS 4, în apă de mare, drept catod fiind utilizată o placă de OL 40 de 40 cm^2. Ca electrod de referinţă s-a utilizat electrodul saturat de calomel (ESC). Determinările s-au făcut la 20 ± 3°C.

De asemenea, pe electrozii ceramici astfel preparaţi, s-au făcut şi studii de voltametrie ciclică, voltamogramele fiind înregistrate pe un înregistrator X - Y de tipul VEB - MSW - endim 620.02.

Rezultate şi discuţii

Determinările de conductivitate electrică realizate pe pastilele de ceramică pe bază de SnO_2, metalizate pe ambele feţe, s-au făcut prin măsurarea căderilor de tensiune la diverşi curenţi injectaţi. Aceste măsurători arată că acest tip de ceramică prezintă o rezistivitate electrică dependentă de mărimea curentului injectat. Din prelucrarea statistică a datelor experimentale prin metoda celor mai mici pătrate [3], a rezultat legea de variaţie a rezistenţei electrice a pastilelor, în funcţie de mărimea curentului injectat. Aceasta este dată de ecuaţia (1):

Dr.ing.IOSIF LINGVAY şi ing.MARIANA LUNGU, Institutul de Cercetări şi Proiectări Electrotehnice - Bucureşti.
Chim.RODICA GALASIU şi dr.chim.IOAN GALASIU, Academia Română - Institutul de Chimie Fizică.

$$R\,[\Omega] = \begin{cases} 5{,}41;\ i \in (0;\ 0{,}15)\,[mA] \\ A.i^{-a} = \begin{cases} A = 2{,}617 \\ a = 0{,}028 \end{cases} & i \in [0{,}15;5]\,[mA] \\ \begin{cases} A = 4{,}352 \\ a = 0{,}047 \end{cases} & i \in [5;1000]\,[mA] \end{cases} \qquad (1)$$

Din relaţia (1) se observă că pastilele ceramice au o rezistenţă electrică constantă la curenţi mici de injecţie, respectiv 5,41Ω, la curenţi de măsură mai mici de 0,15 mA (3,980 A/m^2). Rezistenţa scade exponenţial, o dată cu creşterea curentului, ajungînd la 3,1 Ω pentru i = 1000 mA (19 900 A/m^2). Caracteristica U - I neliniară arată că această ceramică are o comportare semiconductoare. Scăderea rezistivităţii se explică prin sporirea numărului de electroni care trec din banda de valenţă în banda de conducţie, o dată cu creşterea densităţii de curent. Determinările de tip de conducţie (N sau P), realizate prin metoda sondei calde, au arătat că materialul este compensat, adică concentraţia purtătorilor de tip N nu diferă semnificativ de concentraţia purtătorilor de tip P.

Curba de polarizare anodică, obţinută pe materialul ceramic, în apă de mare, este prezentată în figura 1, în care se disting trei domenii de potenţial, cu fenomenologie electrochimică diferită.

Astfel, pînă la potenţiale de pînă la + 1V (ESC) apare un prim domeniu Tafel, cu panta b = 0,23 V/decadă, cu un curent de schimb $i_o = 5.10^{-4}$ A/m^2, care este atribuit descărcării ionilor HO^-, respectiv adsorbţiei de oxigen pe suprafaţa anodului. În domeniul 1,5 - 3,5 V (ESC) are loc desorbţia oxigenului adsorbit în prima etapă, respectiv descărcarea în continuare a oxigenului, cu o pantă Tafel b = 0,9 V/decadă şi un curent de schimb $i_o = 1{,}3.10^{-2}$ A/m^2. Aceste valori relativ ridicate se datorează gradului mare de acoperire, respectiv afinităţii mari a materialului ceramic pentru oxigen.

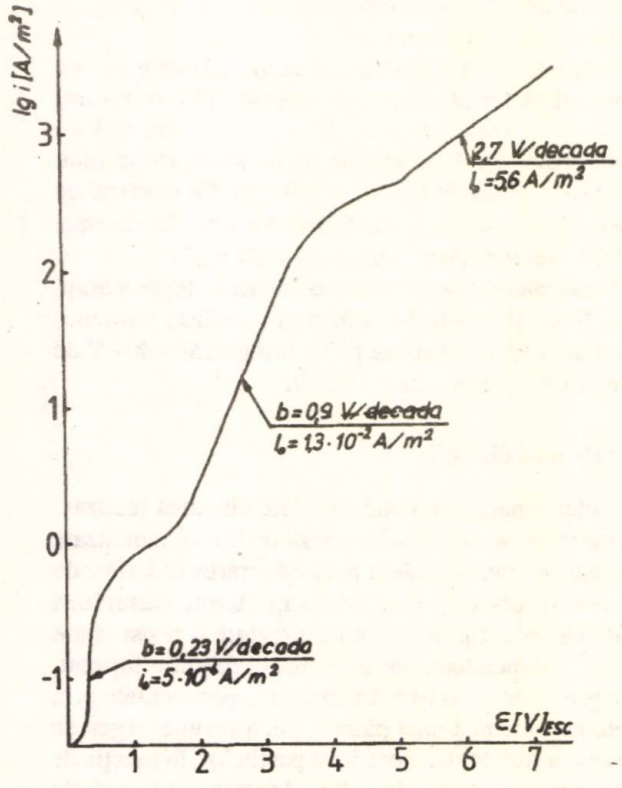


Fig.1. Curbă de polarizare anodică obţinută pe un electrod inert din ceramică pe bază de SnO_2 în apă de mare.

La potenţiale suficient de pozitive, respectiv peste 5V (ESC), oxigenul se desoarbe complet de pe suprafaţa electrodului, făcînd posibilă descărcarea ionilor Cl^-, care în condiţiile experimentale se desfăşoară tot după o lege Tafel, avînd b = 2,7 V/decadă şi un curent de schimb mare, respectiv i_o = 5,6 A/m^2.

Această comportare deosebită a oxizilor metalici, respectiv afinitatea mare pentru oxigen, depolarizarea electrochimică a procesului de neutralizare a ionilor HO^- şi frînarea puternică a descărcării ionilor de Cl^-, a mai fost semnalată în literatura de specialitate [4, 5].

Din figura 1 se observă, de asemenea, că materialul ceramic preparat şi folosit drept anod în apa de mare acceptă curenţi de injecţie de 1000 A/m^2 la un potenţial de 6 V (ESC), fără apariţia unor fenomene de dizolvare.

Rezultatele determinărilor de voltametrie ciclică sînt prezentate în figura 2, care reprezintă o voltamogramă tipică, obţinută prin baleierea potenţialului electrodului de lucru între - 1,1 şi + 6,1 V, cu un semnal triunghiular cu frecvenţa de 0,01 Hz.

Din voltamograma din figura 2 se observă că, în domeniul catodic, există curenţi ce corespund reducerii catodice a SnO_2 şi degajării hidrogenului, fenomene deja descrise [6]. În domeniul anodic, aspectul este tipic pentru procesele de degajare de gaz, însoţite de adsorbţie.

Concluzii

A fost preparat şi caracterizat electric şi electrochimic un material ceramic pe bază de SnO_2 sinterizat. Din analiza rezultatelor experimentale se conchide:

- rezistivitatea electrică de volum a materialului ceramic, în domeniul curenţilor de interes (pînă la 1000 A/m^2), este mai mică de 6 Ω cm, ceea ce presupune căderi ohmice de tensiune de circa 0,6 V, la o injecţie de curent de 1000 A/m^2;
- în condiţiile de polarizare anodică în apă de mare, pe materialul ceramic obţinut, pînă la potenţiale de 5V (ESC), care se stabilesc la 400 A/m^2, procesul anodic constă în descărcarea şi degajarea oxigenului, iar la potenţiale şi mai pozitive de descarcă şi se degajă clorul după o lege Tafel;
- în domeniul de potenţiale studiat (0 - 7 V ESC), respectiv pînă la densităţi de curent de 3500 A/m^2, nu au fost observate fenomene de dizolvare a materialului ceramic;
- studiile de voltametrie ciclică au arătat că în domeniul anodic aspectul voltamogramei este tipic pentru procesele de degajare de gaz însoţite de adsorbţie.

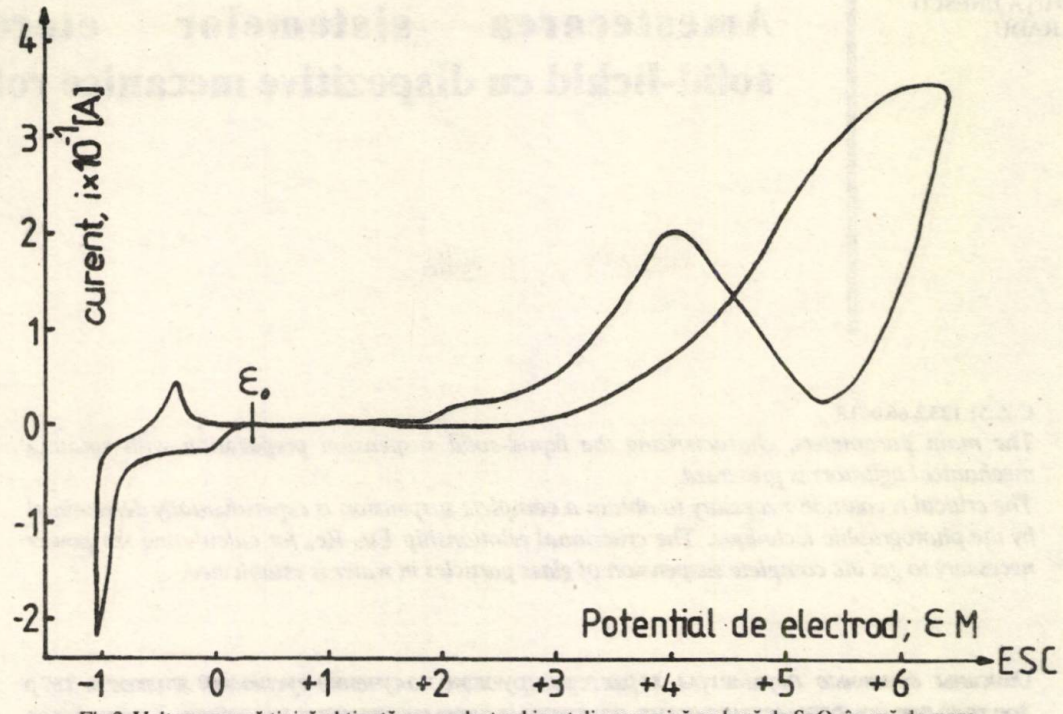


Fig.2. Voltamogramă tipică obţinută pe un electrod inert din ceramică pe bază de SnO_2 în apă de mare.

Avîndu-se în vedere cele prezentate, rezultă, că materialul ceramic preparat poate fi utilizat drept anod insolubil în protecţia catodică activă a navelor şi construcţiilor navale [7].

Bibliografie

1. WARNE, M.A. şi HAYFIELD, P.C.S., Materials Performance, 3, nr.15, 1976, p.39.
2. LINGVAY, I., GALASIU, R. şi GALASIU, I., Rev.Chim. (Bucureşti), 41, nr.7-8, 1990, p.577.
3. RUMSISKI, "Prelucrarea matematică a datelor experimentale", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1974, p.61.
4. LLOPIS, J. şI VASQUEZ, M., Electrochim. Acta. 8, 1964, p.163, 193.
5. LINGVAY, I. şi LUNGU, M., Rev.Chim., 41, nr.9, 1990, p.742.
6. LINGVAY, I. GALASIU, R. şi GALASIU, I., Rev.Roumaine Chim.,36, 1991.
7. ZUCA, S. GALASIU, I., GALASIU, R. şi LINGVAY, I. Brevet RO, nr.97558, 1988.

Intrat în redacţie: 11.VII.1989

GHEORGHIŢA JINESCU
MARIAN RADU

Amestecarea sistemelor eterogene solid-lichid cu dispozitive mecanice rotative

C.Z.:51.123.2:66.063.8

The main parameters, characterizing the liquid-solid suspension preparation with rotating mechanical agitators is presented.
The critical revolution necessary to obtain a complete suspension is experimentally determined by the photographic technique. The criterional relationship Eu_a-Re_a for calculating the power necessary to get the complete suspension of glass particles in water is established.

Описаны основные параметры характеризирующие получение суспензий жидкость твёрдое тело при помощи механических ротативных перемешивающих устройств. Критическое число оборотов необходимое для получения полной суспензии определяется экспериментально при помощи техники фотографии. Устанавливаются соотношения критериев Eu_a-Re_a ***для расчёта мощности необходимой для получения полной суспензии стеклянных частиц в воде.***

Suspensiile cuprind domeniul complet, de la sisteme simple de particule solide pînă la flocule, structuri cristaline semidizolvate, materiale fibroase în lichide cu o viscozitate mare sau mică, cu comportare newtoniană sau nenewtoniană.

Obiectivele principale urmărite prin operaţia de amestecare a suspensiei solid-lichid sînt:

- realizarea unei suspensii uniforme (complete) a particulelor solide în fază lichidă;
- reînnoirea stratului-limită la suprafaţa particulelor solide;
- reducerea rezistenţei acestuia în transferul de masă.

Zwietering [1], apoi Weisman şi Efferding [2], Nienow [3], Baldi [4], Uhl şi Gray [5] au arătat că porţiunea de lichid din vecinătatea suprafeţei libere nu conţine particule solide la atingerea suspensiei complete, iar amestecul de sub interfaţa lichid-suspensie este uniform.

Înălţimea interfeţei este dependentă de concentraţia suspensiei şi de diametrul particulelor solide (fig.1 [2]).

În condiţiile suspensiei complete se reduce la maximum rezistenţa la difuziune în jurul particulelor solide.

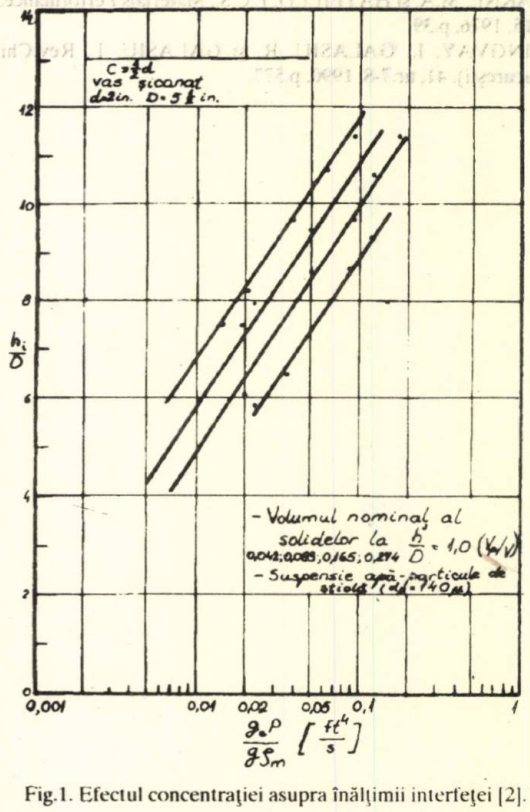


Fig.1. Efectul concentraţiei asupra înălţimii interfeţei [2].

Prof.dr.ing.GHEORGHIŢA JINESCU şi ing.MARIAN RADU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

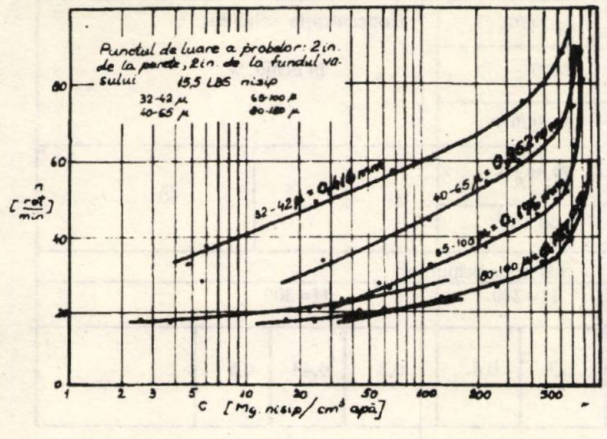


Fig.2. Determinarea punctului de saturaţie pentru diferite diametre ale particulelor solide [6].

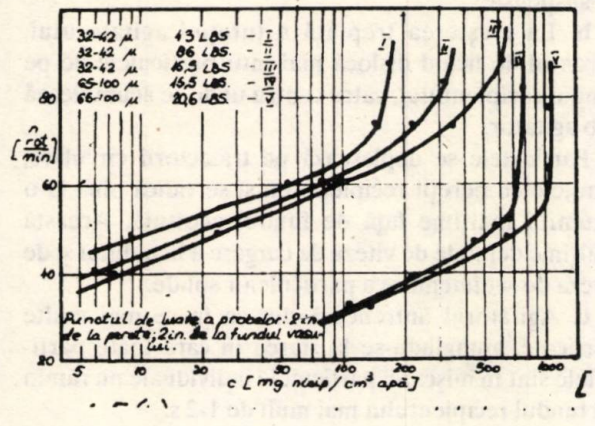


Fig.3. Efectul concentraţiei iniţiale a suspensiei asupra punctului de saturaţie [6].

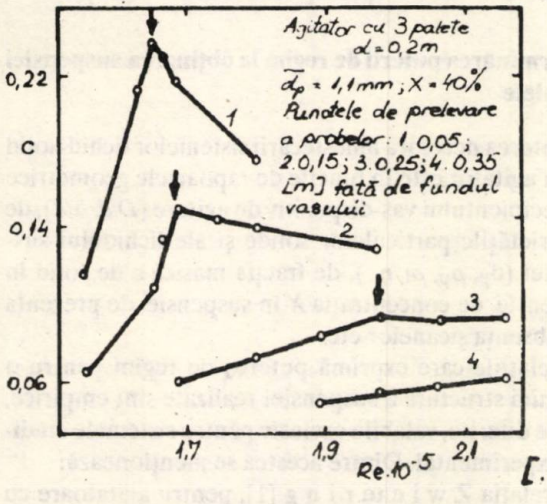


Fig.4. Variaţia concentraţiei critice locale în funcţie de criteriul Reynolds pentru agitatorul cu trei palete, d = 0,2 m [7].

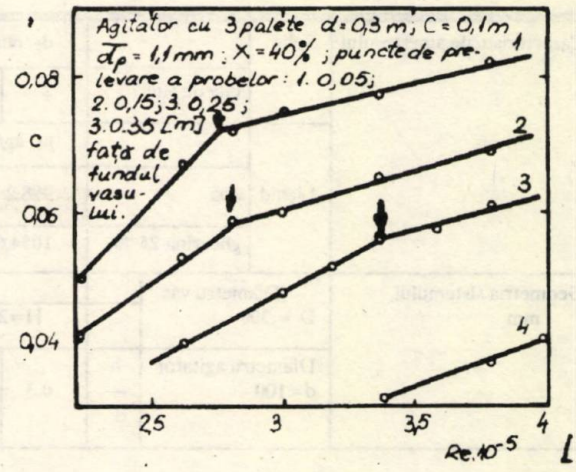


Fig.5. Variaţia concentraţiei critice locale în funcţie de criteriul Reynolds pentru agitatorul cu trei palete, d = 0,3 m [7].

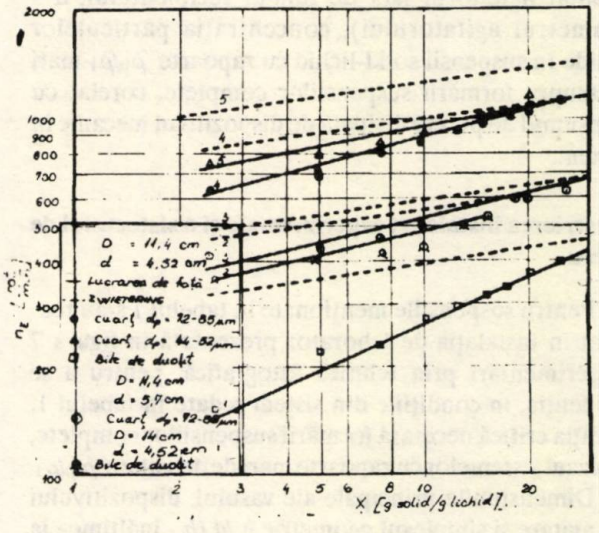


Fig.6. Corelare generalizată pentru înălţimea interfeţei şi necesarul de putere la amestecarea suspensiilor în regim turbulent [2].

W h i t e şi S u m e f o r d [8] indică existenţa, la o anumită turaţie, a "unei concentraţii de saturaţie" (fig.2 şi 3). Ei au definit "punctul de saturaţie" (de coordonate turaţia de saturaţie (n_S) şi concentraţia de saturaţie (C_S)) ca o măsură a intensităţii agitării. M u s i l [7] defineşte "punctul de dispersie" ca fiind punctul de inflexiune al curbei $c = f(Re_a)$.

În figurile 4 şi 5 se prezintă influenţa diametrului agitatorului asupra "punctului de dispersie". La diametre mici ale agitatorului, o dată cu creşterea turaţiei şi a distanţei faţă de fundul vasului, valoarea concentraţiei în punctul de dispersie scade mai rapid decît concentraţia în acelaşi punct şi în aceleaşi condiţii, dar la diametre mai mari ale agitatorului.

Cercetările efectuate de N i e n o w [3] şi N a r a n a y a n [9] au arătat (fig.6) că rezultatele lui Z w i e t e r i n g [1] sînt mai complete, incluzînd şi efectul viscozităţii, diametrul recipientului, turaţiile obţinute de

Tabelul 1

Caracteristicile amestecului	Solid		d_p, mm		ρ_p, kg/m^3		Concentraţia solidului în lichid, %			
		bile de sticlă	2	4	2490					
	Lichid		ρ_l, kg/m^3		η, kg/m.s					
		apă	998,2		$99,34.10^{-3}$		5			10
		glicerină 25 %	1054,6		$1,54.10^{-3}$					
Geometria sistemului, mm	Diametru vas D = 300		Înălţimea lichidului							
			H=210		H=240		H=300			
	Diametru agitator d=100	h/d	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,43	0,6	1

acesta fiind mai mari decît ale altor cercetători.

În această lucrare se prezintă un studiu asupra parametrilor: turaţie raport *h* /*d* (*h* - înălţimea la care este montat agitatorul faţă de fundul recipientului; *d* - diametrul agitatorului), concentraţia particulelor solide în suspensii solid-lichid cu rapoarte ρ_p/ρ_l mari şi asupra formării suspensiilor complete, corelat cu consumul de putere disipată de dispozitivul mecanic în sistem.

Descrierea instalaţiei experimentale şi a sistemului de lucru

Pentru suspensiile menţionate în tabelul 1 s-au realizat în instalaţia de laborator prezentată în figura 7 experimentări prin tehnică fotografică, pentru a se evidenţia, în condiţiile din sistem redate în tabelul 1, turaţia critică necesară formării suspensiilor complete, în cazul sistemelor cu rapoarte mari de densitate ρ_p/ρ_l.

Dimensiunile principale ale vasului, dispozitivului de agitare şi simplexul geometric *h* /*d* (*h* - înălţimea la care este situat agitatorul faţă de fundul vasului, d - diametrul agitatorului) care defineşte poziţia de montaj sînt prezentate în tabelul 1.

Vasul este confecţionat din sticlă organică, iar dispozitivul de agitare este tip turbină Rushton, indicînd un spectru radial de curgere.

Instalaţia experimentală permite şi determinarea puterii de regim, deoarece este prevăzută cu un dispozitiv special, în acest sens.

Patru şicane longitudinale avînd lăţimea $l_s = D/10$ sînt montate decalat la 90°; se menţine, astfel, suprafaţa liberă în plan orizontal, eliminîndu-se influenţa criteriului Froude asupra puterii consumate.

Mecanismul formării suspensiilor

Mecanismul formării suspensiilor a fost pus în evidenţă prin cercetări experimentale, utilizînd ca metodă tehnica fotografică.

Aducerea în suspensie a particulelor solide într-un lichid, utilizînd un dispozitiv mecanic de agitare, evidenţiază, în funcţie de turaţia dispozitivului, existenţa a trei faze:

a. La turaţii mici ale agitatorului particulele solide rămîn depuse pe fundul recipientului; viteza lichidului este insuficientă pentru aducerea particulelor în stare de suspensie.

b. La creşterea treptată a turaţiei agitatorului, curentul de lichid dislocă mai întîi particulele de pe fundul recipientului, către centru unde se acumulează sub agitator.

Particulele se deplasează pe traiectorii circulare, paralele cu pereţii recipientului şi se ridică pînă la o anumită înălţime faţă de fundul acestuia. Această înălţime depinde de viteza de curgere a lichidului şi de viteza de sedimentare a particulelor solide.

c. Agitatorul antrenează din ce în ce mai multe particule, ajungîndu-se la starea în care toate particulele sînt în mişcare; particulele individuale nu rămîn pe fundul recipientului mai mult de 1-2 s.

Aceasta este starea de "suspensie completă", iar turaţia la care se formează se numeşte turaţia critică a agitatorului.

Se evidenţiază clar existenţa unei zone libere de particule solide la suprafaţa lichidului din recipient.

Determinarea puterii de regim la obţinerea suspensiei complete

Puterea necesară amestecării sistemelor lichid-solid cu un agitator este în funcţie de rapoartele geometrice ale recipientului vas-dispozitiv de agitare (*D*/*d*, *h*/*d*), de proprietăţile particulelor solide şi ale lichidului suspensiei (d_p, ρ_p, ρ_l, η,), de fracţia masică *c* de solid în suspensie, de concentraţia *X* în suspensie, de prezenţa sau absenţa şicanelor etc.

Relaţiile care exprimă puterea de regim pentru o anumită structură a suspensiei realizate sînt empirice, foarte diferite, valabile exclusiv pentru sistemele studiate experimental. Dintre acestea se menţionează:

- relaţia Z w i e te r i n g [1], pentru agitatoare cu spectru radial şi axial:

$$N = X^{0,39} D^3 \nu_l^{0,3} (g\Delta\rho)^{0,35} d^{0,15} \left(\frac{d_p}{d}\right)^{0,6} \left(\frac{D}{d}\right)^{3a-3} \quad (1)$$

în care:

X este concentraţia procentuală de masă a solidului în suspensie;

D - diametrul recipientului;

ν_l - viscozitatea cinematică a lichidului, ft^2/s;

$\Delta\rho$ - diferenţa de densitate între solid şi lichid, lb/ft^3;

ρ - densitatea lichidului, lb/ft^3;

g - acceleraţia gravitaţională, 32,2 ft/s^2;

d_p - diametrul particulei, ft;

d - diametrul dispozitivului de agitare, ft.

- relaţia pentru turbină cu şase palete (d = 0,5 D) [10] în:

- recipient cu şicane verticale pe perete:

$$N = K\rho_s n^3 d^5 \quad (2)$$

sau raportînd la puterea N_{H2O} necesară aceleiaşi turbine pentru agitarea unui volum de apă egal cu cel al suspensiei:

$$\frac{N}{N_{H_2O}} = \frac{\rho_s}{\rho_{H_2O}} \quad (3)$$

recipient cu şicane mici pe fund, dimensiunile şicanelor fiind lăţimea l_s = 0,1 D; înălţimea h_s = 0,05 D; numărul şicanelor n_s = 4:

$$\frac{N}{N_{H_2O}} - 1 = K\left(\frac{\rho_s}{\rho_{H_2O}} - 1\right) \quad (4)$$

în care:

K este un coeficient ce depinde de densitatea şi dimensiunile particulelor solide [10];

ρ_s este densitatea suspensiei, kg/m^3;

ρ_{H_2O} - densitatea apei, kg/m^3;

n - turaţia agitatorului, rot/s;

d - diametrul agitatorului, m.

Efectul creşterii puterii necesare amestecării asupra înălţimii interfeţei lichid-suspensie (porţiunea de la suprafaţa lichidului fiind liberă de particule solide) a fost studiat de W e i s m a n şi E f f e r d i n g [2].

Puterea necesară menţinerii suspensiei la un nivel dat este proporţională cu raportul vitezelor de sedimentare, pentru particule cu diametre diferite; pentru recipiente geometric similare, la aceeaşi valoare h_i/d (h_i - înălţimea interfeţei) puterea este proporţională cu volumul suspensiei.

Pentru situaţia în care se doreşte uniformizarea concentraţiei, puterea minimă necesară dispersării este determinată de menţinerea interfeţei suspensiei la nivelul lichidului. Dacă se urmăreşte numai obţinerea unei suspensii complete pentru un contact bun lichid-particulă, creşterea turaţiei peste valoarea critică determină o creştere a consumului de putere nejustificată.

Cercetările experimentale prezentate în această lucrare, pentru determinarea puterii de regim necesare

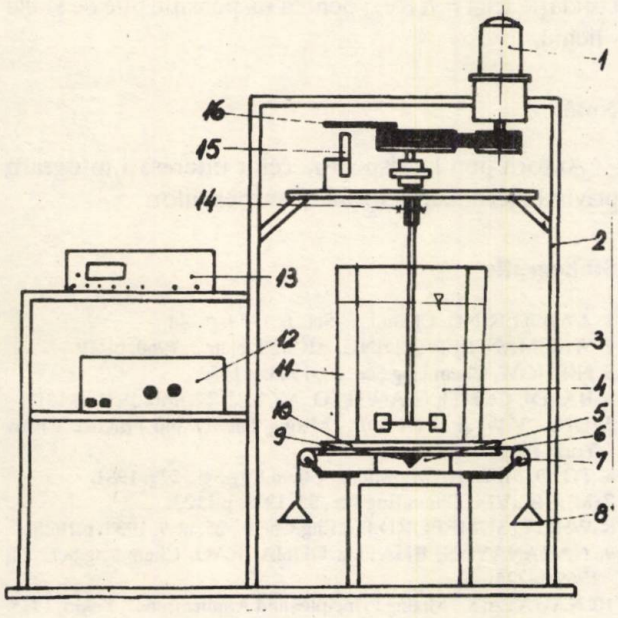


Fig.7. Schiţa instalaţiei experimentale.

1- motor, 2-cadru metalic de susţinere, 3-agitator, 4-rezervor transparent, 5-rulment, 6-fir rezistent, 7-scripeţi, 8-taler perntru greutăţi, 9-ac indicator, 10-disc rotativ, 11-şicane (4 şicane decalate la 90°), 12-variator de turaţie, 13-turometru, 14-şuruburi de fixare, 15-fotocelulă, 16-plăcuţă obturatoare.

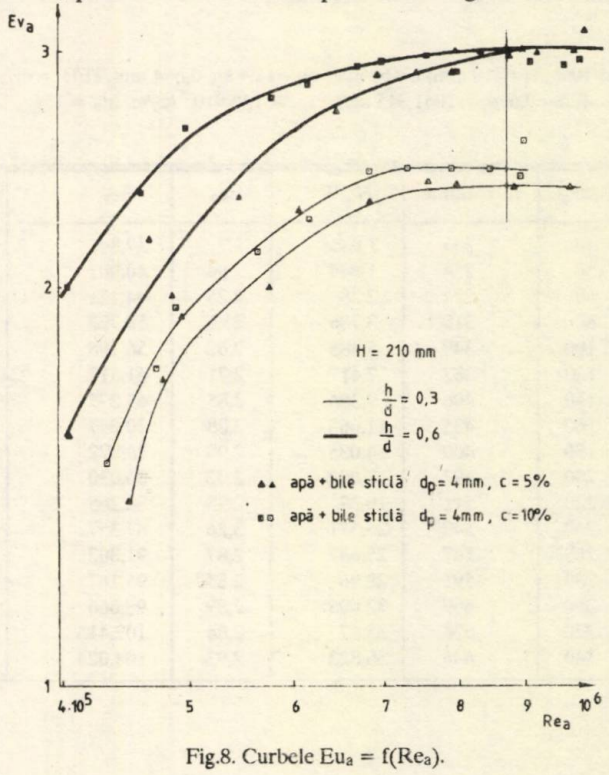


Fig.8. Curbele $Eu_a = f(Re_a)$.

obţinerii suspensiei complete, s-au efectuat utilizînd instalaţia experimentală prezentată în figura 7.

Principiul de măsurare a puterii se bazează pe egalarea momentului de rotaţie creat de agitator asupra lichidului din ricipient cu momentul forţei de greutate ce acţionează pe talerul 8, conform relaţiei:

$$N = F\frac{d_d}{2}2\pi_n = (G - G_o)d_d\ \pi_n = (m - m_o)2\pi_n r_d \quad (5)$$

în care:

N este puterea de regim a agitatorului, W;

$Fd_d/2$- momentul de rotaţie creat de agitator, J;

r_d - raza discului rotativ, m;

G_o - forţa de greutate necesară deplasării discului rotativ cu agitatorul în repaus, N;

G - forţa de greutate ce acţionează pe taler cu agitatorul în funcţiune, N;

n - turaţia agitatorului, rot/s.

În figura 8 se evidenţiază influenţa distanţei agitator - fundul recipientului şi a concentraţiei particulelor solide asupra puterii de regim.

Puterea creşte odată cu creşterea concentraţiei C a suspensiei şi a raportului h/d ; în funcţie de criteriul $Re_a = nd^2\rho/\eta$, deci de turaţie (la d şi ν constant), se observă atingerea palierului practic constant al criteriului Eu_a, corespunzător suspensiei complete.

Corelarea datelor experimentale s-a efectuat sub forma criterială $Eu_a = f(Re_a)$.

Pentru curba cu $h/d = 0{,}6$, $d_p = 4$ mm, $C = 10$ %, datele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

c=10%; H=210 mm; h=60 mm; m_p=1,64 kg, d_p=4 mm; H/D = 0,7; h/d= 0,6; ρ_s= 1061,815 kg/m^3;η_s = 1,09910^{-3} kg/m; m_o = 15g

m, g	n , rot/min	N , W	Eu_a	Re_a
40	235	1,086	1,7	37,841
50	254	1,644	2,04	40,901
60	274	2,28	2,25	44,121
80	315	3,786	2,46	50,723
100	349	5,485	2,62	56,198
120	382	7,417	2,71	61,512
140	406	9,384	2,85	65,377
160	435	11,663	2,88	70,047
180	460	14,035	2,93	74,072
200	497	17,002	2,82	80,030
220	511	19,37	2,95	82,285
240	542,5	25,571	3,26	87,357
260	567	25,687	2,87	91,302
280	591	28,96	2,85	95,167
300	609	32,095	2,89	98,066
320	636	35,87	2,84	102,413
340	646	38,823	2,93	104,024

lul 2.

S-a propus pentru funcţia de putere ecuaţia:

$$Eu_a = b_o\, Re_a^{(b_1 + b_2 \lg Re_a)} \quad (6)$$

După logaritmare se obţine:

$$\lg Eu_a = \lg b_o + (b_1 + b_2 \lg Re_a)\lg Re_a = b_2(\lg Re_a)^2 + b_1 \lg Re_a + \lg b_o \quad (7)$$

Prin aplicarea unei corelaţii multiple setului de date, se obţine:

$$Eu_a = 2{,}652 \cdot 10^{-39} \cdot Re_a^{(15{,}88^3 - 1{,}616 \lg Re_a)} \quad (8)$$

Aplicînd testul Student, se obţine o bună concordanţă între datele experimentale şi ecuaţia astfel obţinută.

Concluzii

Observîndu-se că în datele prezentate în literatură, sînt diferenţe foarte mari între rezultatele onţinute în cercetările la scară de laborator, pilot şi operaţiile la scară industrială, la amestecarea suspensiilor solid-lichid, s-a realizat o instalaţie de laborator cu diametrul vasului de 300 mm, în care sînt testate suspensii cu particule solide de dimensiuni mici ($d_p/D = 0{,}66 \cdot 10^{-2}$).

S-a realizat un stand de determinare pe cale experimentală a turaţiei critice necesare formării unei suspensii complete solid- lichid. Metodologia experimentală şi de corelare a datelor permite calculul puterii de regim la turaţie critică. Se prezintă funcţia de corelaţie $Eu_a = f(Re_a)$ pentru suspensiile bile de sticlă - lichid.

Notă

Autorii pun la dispoziţia celor interesaţi fotografii privind mecanismul formării suspensiilor.

Bibliografie

1. ZWIETERING, Chem.Eng.Sci., 8, 1958, p.244.
2. WEISMAN, EFFERDING, AIChEJ, 6, nr.3, 1960, p.419.
3. NIENOW, Chem.Eng.Sci., 23, 1968, p.1453.
4. BALDI, CONTI, GIANETTO, AIChEJ, 27, nr.6, 1981. p.1017.
5. UHL, V.W. şi GRAY, J., "Mixing Theory and Practice", New York, 1966.
6. TOJO, MIYANAMI, Mitsui, Chem.Eng.Sci., 279, 1981.
7. MUSIL, VIK, Chem.Eng.Sci., 33, 1978, p.1123.
8. WHITE, SUMEFORD.Ind.Eng.Chem., 25, nr.9, 1933, p.1025.
9. NARANAYAN, BHATIA, GUHA, RAO, Chem.Eng.Sci., 24, 1969, p.223.
10. NAGATA, S. "Mixing Principles and Applications", Tokio, 1975.

Intrat în redacţie:26.XI.1990

DUMITRU BĂDICA
VALENTIN DUMITRU
PAUL VASILESCU
HRISTU CULEŢU

Estimarea proprietăţilor termodinamice ale amestecurilor cu ajutorul calculatorului personal

C.Z.:536.7:681.3:661.17

A BASIC program has been worked out to determine the thermo-dynamic features of bi- and multicomponent mixtures. The model used is based on a collective contribution method. UNIFAC - original alternative has been selected (Fredenslund and collaborators, 1975) and modified (Weidlich and Gmehling, 1987). The computing program may be applied to determine the following features: liquid phase activity coefficients, mixture components activities, partially molar thermodynamic values of mixture and excess, phase and evaporation balance constants, partial pressures, total pressure and balanced vapour phase composition. The program takes up 38K and allows for selection of method application alternative. The results obtained using the method are compared to experimental data, the utility of the program for design activity becoming obvious.

Разработана программа BASIC *для определения термодинамических свойств двух - и многокомпонентных смесей. Ппименяемая модель основана на методе групповых вкладов. Был выбран метод* UNIFAC *в исходном варианте (Фреденслунд с отр.,* 1975 *г.) и с изменениями (Вайдлих и Гмелинг,* 1987 *г.) Расчёт ную программу можно применять для определения сдудующих свойств: коэффициенты активности в жидкой фазе , активность компонентов смеси, термодинамические величины частично молярные, для смесеи в из бытке, константы рабновесия фазового и испарения, частичные давления, общее давление и состав паровой фазы при равновесии. Программа занимает 38 К и обеспечивает выбор варианта применения метода. Полученные результаты на основе данного метода сопос тавляются с экспериментальными данными, выделяя таким образом применяемость про граммы в деятельности проектирования.*

În condiţiile exploziei informaţionale caracteristică secolului nostru, procesele tehnologice suferă o îmbătrînire morală timpurie, apărînd ca o necesitate imperioasă problema reducerii timpului afectat cercetării de laborator şi trecerii rapide la scară industrială.

Utilizarea calculatoarelor electronice înseamnă eliminarea multor ipoteze simplificatoare, respectiv obţinerea de rezultate mult mai exacte, rapiditate în calcul şi, foarte important, renunţarea la unele faze complicate ale cercetării de laborator, toate acestea ducînd în final la scurtarea timpului afectat transpunerii ideii în practică, la reprezentarea la scară industrială a variantelor optime, deci, pe scurt, la o eficienţă economică superioară.

Pentru simularea proceselor specifice ingineriei chimice, în special cel al operaţiilor bazate pe difuziune, este necesară cunoaşterea cît mai precisă a proprietăţilor termodinamice ale substanţelor, acestea determinînd hotărîtor numărul unităţilor de transfer. În calculul numeric al unui aparat de separare format din mai multe unităţi de transfer, soluţia este obţinută, de regulă, după un număr mare de iteraţii, ceea ce, pentru o utilizare avantajoasă a calculatorului electronic, în activitatea de proiectare, implică cunoaşterea unor metode de estimare analitică a principalelor variabile termodinamice de stare.

Pentru amestecurile întîlnite frecvent în practica

Ing.DUMITRU BĂDICA, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică - Bucureşti.
Ing.VALENTIN DUMITRU şi dr.ing.PAUL VASILESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.
Fiz.HRISTU CULEŢU, Universitatea "La Sapienza". Departamentul de Fizică - Roma.

industrială, s-au constituit bănci de date experimentale, acumulate în decursul anilor, sau au fost propuse ecuaţii, mai mult sau mai puţin empirice, care rezolvă cu succes probleme legate de determinarea cît mai corectă a proprietăţilor termodinamice. Pentru amestecurile mai puţin utilizate în tehnologia chimică, dar mai ales pentru cele care rezultă din amplificarea crescîndă a cercetării ştiinţifice, au fost propuse, în ultimii ani, metode generale de calcul al echilibrului lichid-vapori bazate pe concepte teoretice legate de structura materiei şi a amestecurilor, cu completări rezultate din determinările experimentale realizate pînă în prezent.

Bazele teoretice ale metodei

Criteriul general de echilibru termodinamic în orice sistem eterogen, se exprimă printr-o identitate a parametrilor intensivi, temperatură, presiune, potenţial chimic în toate fazele pentru fiecare component în parte. Respectiv, dacă două faze (v) şi (l) se găsesc în echilibru la o anumită temperatură, fugacităţile f_i pentru fiecare din cele n_s specii chimice vor fi egale în cele două faze [1]:

$$f_{i(v)} = f_{i(l)} \qquad (1)$$

Termodinamica, pentru calculul fugacităţilor, tratează separat cele două faze coexistente, pe baza coeficienţilor de fugacitate pentru faza de vapori şi pentru faza densă, condensată. Astfel, criteriul de echilibru termodinamic poate fi reformulat:

$$f_i^{\circ}{}_{(v)}\,\varphi_i x_i = f_i^{\circ}{}_{(l)}\,\gamma_i y_i \qquad (2)$$

constanta de echilibru lichid-vapori putînd fi reprezentată prin raportul:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^{\circ}{}_{(l)}\,\gamma_i}{f_i^{\circ}{}_{(v)}\,\varphi_i} \qquad (3)$$

Admiţîndu-se ca stare standard pentru amestecul de gaze reale (vapori) starea de gaz pur la temperatura şi presiunea sistemului ($f_i^{\circ}{}_{(v)} = P$), iar pentru faza lichidă starea de lichid pur la presiunea de vapori ($f_i^{\circ}{}_{(l)} = p^{\circ}{}_i$) şi considerînd pentru faza de vapori coeficientul de activitate $\varphi_i = 1$, se obţine ecuaţia necesară pentru calculul echilibrului:

$$K_i = \frac{p^{\circ}{}_i}{P}\gamma_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad (4)$$

sau

$$K_i = K_i^{v}\gamma_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad (5)$$

unde, prin $K_i{}^{v} = p^{\circ}{}_1/P$ s-a definit constanta de vaporizare.

Rămîne problema alegerii unei metode pentru calculul coeficientului de activitate în fază lichidă. Există interesul ca aceasta să se caracterizeze printr-o mare flexibilitate, respectiv într-un domeniu cît mai larg de temperaturi (presiuni), pentru o gamă diversificată de amestecuri binare şi multicomponente, să conducă la rezultate suficient de precise pentru a satisface necesităţile activităţii de proiectare.

Coeficientul de activitate termodinamică, pentru faza lichidă într-un amestec multicomponent, se defineşte ca:

$$\gamma_i = \exp\left[(G^{E}/n_i)_{T,P,n_j}/RT\right] \qquad (6)$$

unde $G^{E} = H^{E} - TS^{E}$ reprezintă entalpia liberă de exces.

Pornind de la constatarea că primul dintre termeni, H^{E}, este funcţie de efectele energetice de interacţiune iar al doilea, S^{E}, este datorat microstructurii amestecului, a apărut ideea separării acestor efecte în doi termeni reprezentînd contribuţia interacţiunii şi a formei şi dimensiunilor moleculelor asupra valorii coeficientului de activitate [2]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i\,(\text{interacţiune})} + \ln \gamma_{i\,(\text{microstructura})} \qquad (7)$$

Într-o astfel de abordare, cei doi termeni ai coeficientului de activitate pot fi calculaţi pe baze statistice. Acest lucru este relativ uşor de realizat pentru amestecurile de molecule nepolare, avînd o distribuţie perfect aleatoare, fără ca forţele de interacţiune să ducă la poziţii preferenţiale ale moleculelor în lichid. Pentru situaţia amestecurilor de substanţe polare, ori cu molecula de dimensiuni mari, anterior calculului statistic, este necesară exprimarea matematică a acestor interdependenţe. În acest scop s-a introdus conceptul de compoziţie locală [3], a cărei definire a suferit mai multe transformări, fiecare încercînd să realizeze o cît mai bună aproximare a situaţiei reale. Este cazul teoriei UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Theory) propusă de P r a u s n i t z [4] care divizează fiecare moleculă în r segmente cu o suprafaţă exterioară q, definind pentru fiecare componentă a amestecului o fracţie segmentală funcţie de numărul segmentelor componente şi o fracţie de suprafaţă. Un pas important către simplificarea calculelor implicate de teoria cvasichimică reprezintă metoda UNIFAC (Universal Quasi-Chemical Functional Activity Coefficient) care aplică principiile UNIQUAC, dar nu la molecule ci la grupele caracteristice din care acestea sînt formate, pornind de le ideea că, faţă de multitudinea tipurilor de molecule întîlnite în practica inginerească, numărul grupelor structurale distincte este mult mai redus, deci numărul parametrilor utilizaţi pentru calculul mărimilor termodinamice va fi mult mai mic, putîndu-se astfel constitui o bază de date uşor de exploatat şi la îndemîna oricărui utilizator

din chimie şi inginerie chimică. Metoda UNIFAC [5] porneşte de la ipoteza că amestecurile de substanţe sînt echivalente cu amestecuri de grupe structurale, într-o proporţie care ţine seama de structura substanţelor componente ale amestecului şi de raportul molar al acestora. Activitatea grupelor din soluţie se datorează, pe de o parte, diferenţelor de dimensiune şi, pe de altă parte, efectelor energetice de interacţiune. Cele două tipuri de efecte se regăsesc în doi factori ce concură la calculul coficientului de activitate: factorul combinatorial, legat de dimensiune grupelor componente ale moleculei, calculat pe baza ecuaţiei Flory-Huggins [6] şi cel rezidual, funcţie de efectele energetice de interacţiune, estimat din aplicarea ecuaţiei Wilson [7] la grupele ce formează amestecul:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (8)$$

Pentru calculul coeficientului de activitate combinatorial este necesară caracterizarea dimensiunilor moleculare pe baza fracţiei de arie a grupelor structurale, θ_i şi a fracţiei de volum ϕ_i, Estimarea fracţilor de arie şi de volum se bazează pe ipoteza că acestea sînt proporţionale cu fracţiile molare ale substanţelor componente ale amestecului, cu ponderea fiecărui tip de grupă caracteristică în molecula substanţei şi cu ariile, respectiv volumele van der Waals ale grupelor caracteristice, exprimate prin parametrii Q_K şi R_K. Aceşti parametri, fiind caracteristici tipului de grupă şi nu tipului de moleculă, pot fi determinaţi prin prelucrarea datelor obţinute pentru substanţele pure, ca valori medii pentru clase de substanţe, în care sînt puse în evidenţă grupele caracteristice. În această ipoteză, calculul coeficientului de activitate combinatorial poate fi reprezentat prin ecuaţiile următoare:

$$r_i = \Sigma_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (9)$$

$$q_i = \Sigma_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (10)$$

$$\theta_i = q_i x_i / \Sigma_j q_j x_j \quad (11)$$

$$\phi_i = r_i x_i / \Sigma_j r_j x_j \quad (12)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (13)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln (\phi_i / x_i) + \frac{z}{2} q_i \ln (\theta_i / \phi_i) + \phi_i / x_i - \Sigma_j x_j l_j \quad (14)$$

Coeficientul de activitate rezidual ţine cont de efectele de interacţiune dintre molecule, exprimate în interacţiuni relative faţă de o soluţie de referinţă, şi anume soluţia de component pur, pentru a elimina din calcule interacţiunile dintre moleculele aceleiaşi substanţe, care nu determină abateri de la idealitate pentru soluţii:

$$\ln \gamma_i^R = \Sigma_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (15)$$

$$\ln \Gamma_K = Q_k [1 - \ln (\Sigma_m \theta_m \Psi_{mk}) - \Sigma_m (\theta_m \Psi_{km} / \Sigma_n \theta_n \Psi_{nm})] \quad (16)$$

unde parametrul θ_m este echivalent cu o fracţie de arie iar Ψ_{mk} este termenul ce exprimă energetica interacţiunilor dintre două grupe:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\Sigma_n Q_n X_n} \quad (17)$$

$$\Psi_{nm} = \exp [(u_{mn} - u_{nn})/RT] = \exp(-a_{mn}/T) \quad (18)$$

aceşti parametri putînd fi calculaţi pornind de la valorile q_i şi a_{ij}, determinate din măsurători asupra substanţelor pure.

În concluzie, coeficienţii de activitate în fază lichidă pentru amestecuri multicomponente, în condiţii determinate de compoziţie şi temperatură, se pot determina pe baza a trei parametri caracteristici (R_k, Q_k şi a_{mn}) pentru fiecare grupă structurală ce intră în molecula substanţei. Valorile acestor parametri se găsesc tabelate în literatura de specialitate [5,–11].

Programul de calcul realizat conţine aceşti parametrisub forma unui bloc de date, necesitînd introducerea de către utilizator, în regim interactiv, numai a compoziţiei, structurii şi temperaturii amestecului. De asemenea, există posibilitatea apelării variantei modificate UNIFAC [12, 13], ţinînd cont de modificările în metodologia de calcul, şi anume:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i^M + \ln \phi_i^M - 5 q_i (1 - \phi_i / \theta_i + \ln \phi_i / \theta_i) \quad (19)$$

$$\phi_i^M = r_i^{3/4} / \Sigma_j r_j^{3/4} x_i \quad (20)$$

$$\Psi_{nm} = \exp [-(a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2)/T] \quad (21)$$

Deşi varianta modificată UNIFAC conduce la rezultate mai precise, s-a păstrat şi metoda originală, deoarece, pînă în prezent, baza de date aferente extensiei metodei conţine un număr mai mic de grupe caracteristice. Astfel, în cazul în care soluţia studiată nu poate fi definită cu ajutorul metodei modificate, programul va apela, în mod automat, la varianta originală.

Odată cu valoarea coeficientului de activitate în fază lichidă, programul de calcul duce la determinarea mai multor proprietăţi caracteristice sistemelor chimice. În continuare, sînt enumerate aceste mărimi şi ecuaţiile care stau la baza calculului:

–Presiunile de vapori ale componenţilor, consideraţi în stare pură, cu ecuaţia lui Antoine:

$$p_i^{o} = 10^{[Ai - Bi/(Ci + T)]} \quad (22)$$

coeficienţii avînd valorile prezentate în [18], sau printr-o metodă a contribuţiilor de grup [14], în cazul în care nu se cunosc alte date.

–Presiunile parţiale ale componenţilor deasupra soluţiei, cu legea lui Raoult:

$$p_i = x_i\, p_i^{o} \quad (23)$$

–Presiunea totală la echilibru, cu legea lui Dalton:

$$P = \Sigma_i p_i \quad (24)$$

–Constantele de vaporizare:

$$K_i^{v} = p_i^{o}/P \quad (25)$$

–Constantele de echilibru lichid-vapori, cu ecuaţia (5).

–Compoziţia fazei de vapori la echilibru:

$$y_i = K_i x_i \quad (26)$$

–Activităţile componenţilor fazei lichide:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (27)$$

–Potenţialele chimice, entalpiile şi entropiile de amestec pentru componenţi şi soluţie:

$$\mu_i^{(am)} = RT(\ln x_i + \ln \gamma_i) \quad (28)$$

$$G_{am} = RT\, \Sigma_i x_i (\ln x_i + \ln \gamma_i) \quad (29)$$

$$H_i^{(am)} = -R\,T\, \Sigma_k \nu_k^{(i)} [\, T(\partial \ln \Gamma_k / \partial T)_{p,x} - T(\partial \ln \Gamma_k^{(i)} / \partial T)_{p,x}\,] \quad (30)$$

$$\Delta H_{am} = -R\,T\, \Sigma_i x_i \Sigma_k \nu_k^{(i)} [\, T(\partial \ln \Gamma_k / \partial T)_{p,x} - T(\partial \ln \Gamma_k^{(i)} / \partial T)_{p,x}\,]; \quad (31)$$

$$S_i^{(am)} = -R(\ln x_i + \ln \gamma_i) - \Sigma_k \nu_k^{(i)} [\, T(\partial \ln \Gamma_k / \partial T)_{p,x} - T(\partial \ln \Gamma_k^{(i)} / \partial T)_{p,x}\,]; \quad (32)$$

$$\Delta S_{am} = -R\Sigma x_i(\ln x_i + \ln \gamma_i) - R\, \Sigma_i x_i \Sigma_k \nu_k^{(i)} [\, T(\partial \ln \Gamma_k / \partial T)_{p,x} - T(\partial \ln \Gamma_k^{(i)} / \partial T)_{p,x}\,]; \quad (33)$$

–Potenţialele chimice, entalpiile şi entropiile de exces pentru componenţi şi soluţie:

$$\mu_i^{E} = RT \ln \gamma_i \quad (34)$$

$$G^{E} = RT\, \Sigma_i x_i \ln \gamma_i \quad (35)$$

$$H_i^{E} = H_i^{(am)} \quad (36)$$

$$H^{E} = \Delta H_{am} \quad (37)$$

Derivatele din ecuaţiile pentru calculul entalpiilor şi entropiilor se obţin analitic pe baza unor mărimi calculate anterior, pentru determinarea coeficientului de activitate în fază lichidă:

$$S_i^{E} = -R \ln \gamma_i - R\, x_i \Sigma_k \nu_k^{(i)} [\, T(\partial \ln \Gamma_k / \partial T)_{p,x} - T(\partial \ln \Gamma_k^{(i)} / \partial T)_{p,x}\,]; \quad (38)$$

$$S^{E} = -R\, \Sigma_i x_i \ln \gamma_i - R\, \Sigma_i x_i \Sigma_k \nu_k^{(i)} [\, T(\partial \ln \Gamma_k / \partial T)_{p,x} - T(\partial \ln \Gamma_k^{(i)} / \partial T)_{p,x}\,]. \quad (39)$$

$$T(\partial \ln \Gamma_k / \partial T)_{p,x} = Q_k \Sigma_m \theta_m \left[\frac{\Psi_{mk} \ln \Psi_{mk}}{\Sigma_n \theta_n \Psi_{nk}} + \frac{\Psi_{km} \Sigma_n \theta_n \Psi_{nm} \ln (\Psi_{km}/\Psi_{nm})}{(\Sigma_n \theta_n \Psi_{nm})^2} \right] \quad (40)$$

$$T(\partial \ln \Gamma_k^{(i)} / \partial T)_{p,x} = Q_k \Sigma_m \theta_m \left[\frac{(b_{mk} + \ln \Psi_{mk}}{\Sigma_n \theta_n \Psi_{nk}} + \frac{2c_{mk}\, T)\Psi_{mk}}{\Sigma_n \theta_n \Psi_{nk}} + \frac{\Psi_{km} \Sigma_n \theta_n \Psi_{nm}}{(\Sigma_n \theta_n \Psi_{nm})^2} [b_{mk} - b_{nm} + \ln (\Psi_{km}/\Psi_{nm}) + (c_{km} - c_{nm})2T] \right] \quad (41)$$

Programul de calcul

Pentru calculul mărimilor termodinamice prin metodele descrise, a fost elaborat un program în limbaj de nivel înalt, BASIC Spectrum, compatibil cu calculatoarele personale, în uz, din familia Sinclair SPECTRUM (HC-85, TIM-S, COBRA etc.). Programul de calcul necesită o memorie RAM de 38KB, timpul de încărcare, dacă se utilizează casetofonul, fiind de circa 3:20". Este format din mai multe blocuri:

"DATA" DATA G$()

conţinînd parametrii necesari estimării proprietăţilor în cele două variante;

"MES" DATA M$()

conţinînd o serie de mesaje de eroare suplimentare;

"GRAF" UDG (65367,167)

care defineşte setul de caractere alfa suplimentare şi

"MTD" LINE 1

programul propriu-zis pentru calculul mărimilor termodinamice şi afişare a rezultatelor. Programul se lansează automat în execuţie, de la linia 1, după încărcare.

Logigrama simplificată a programului de calcul este prezentată în figura 1. Se observă că programul va reîncepe de cîte ori datele introduse de utilizator nu corespund posibilităţilor acestuia, respectiv dacă

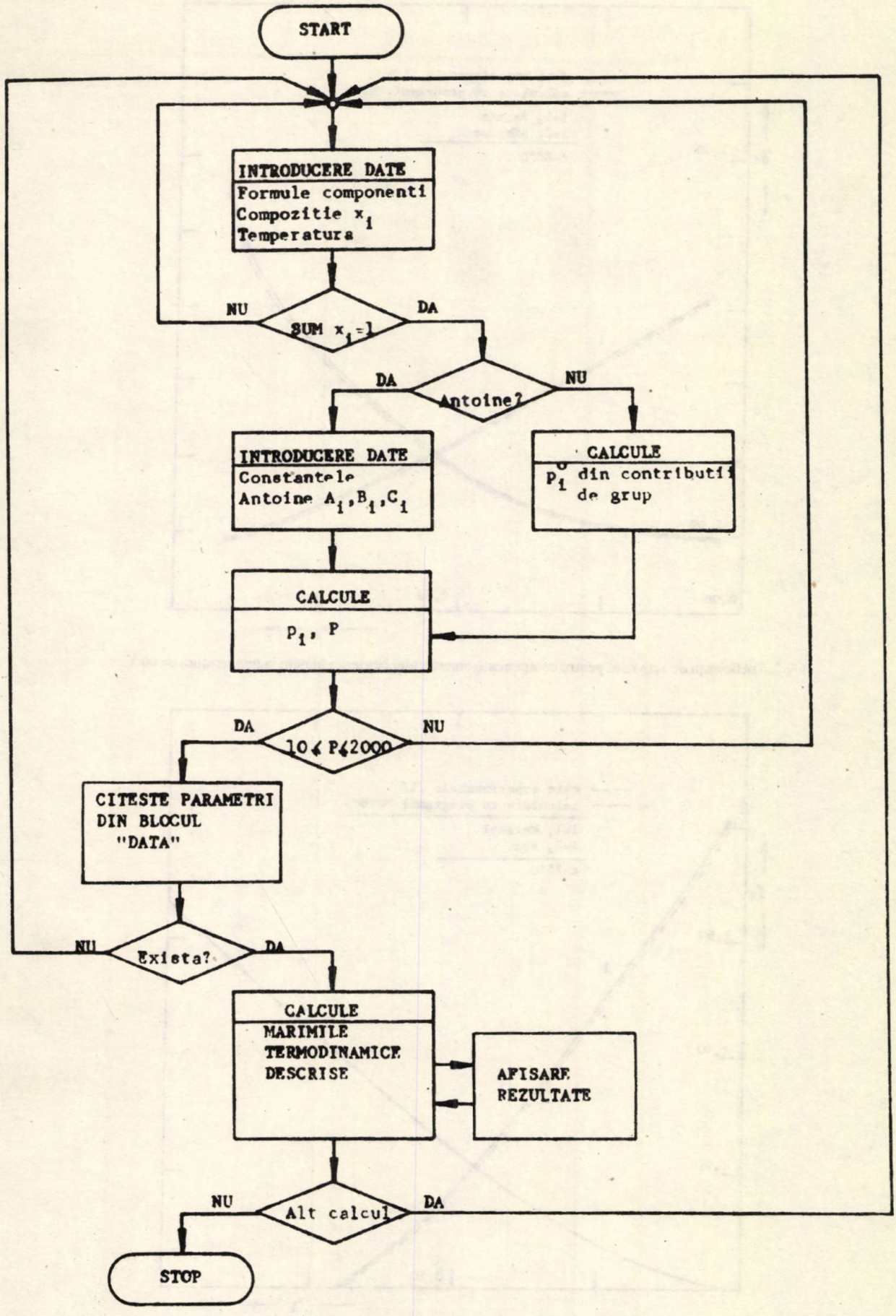


Fig.1. Logigrama simplificată a programului de calcul.

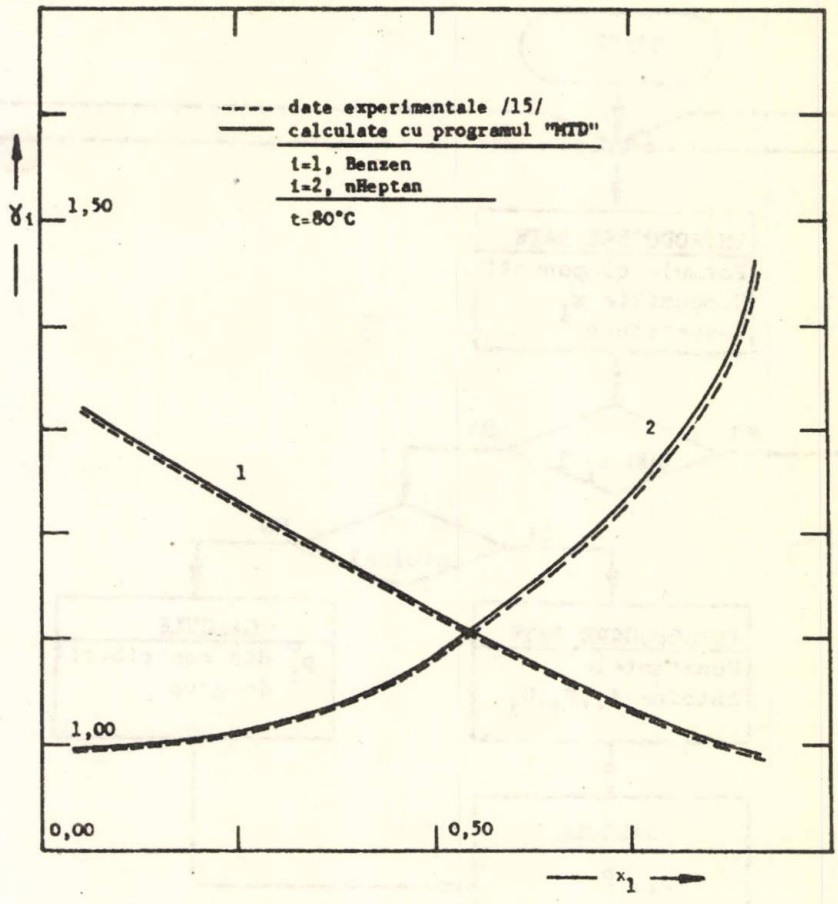


Fig.2. Coeficienţii de activitate pentru componenţii amestecului benzen/n-heptan la temperatura de 80°C.

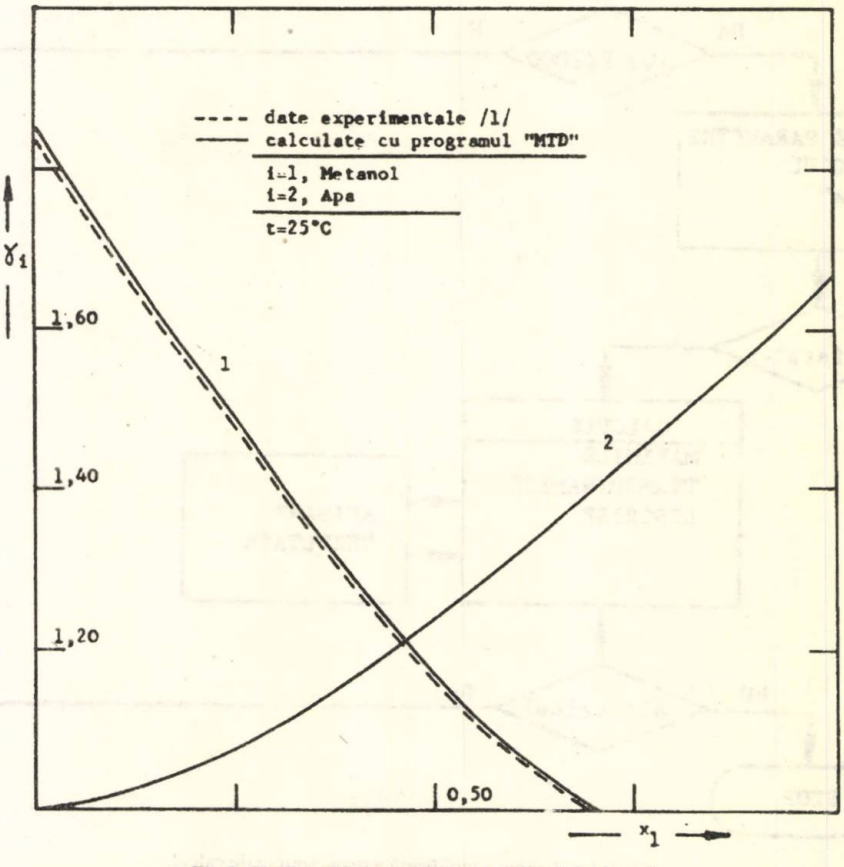


Fig.3. Coeficienţii de activitate a metanolului în apă.

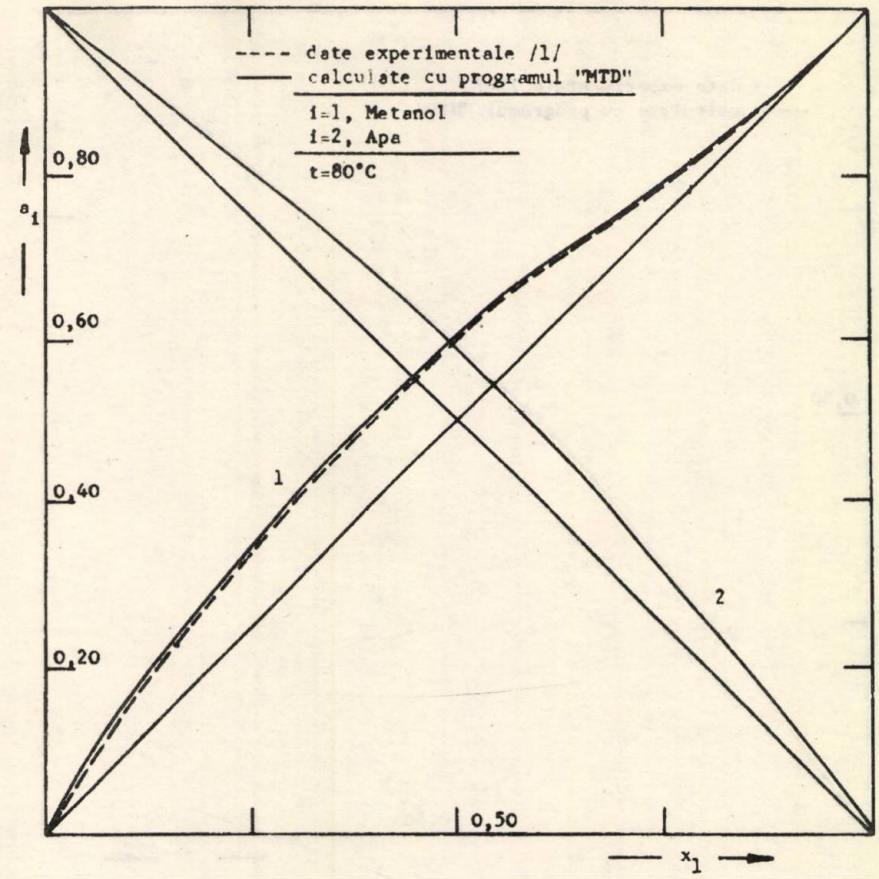


Fig.4. Activitatea metanolului în apă.

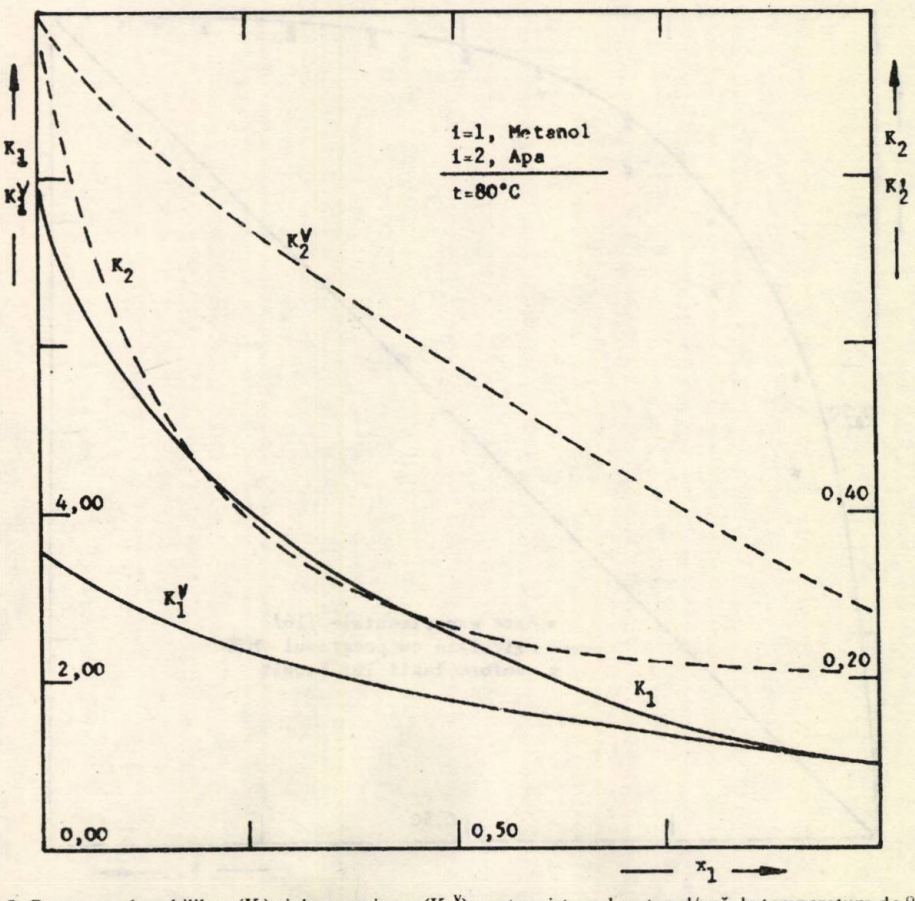


Fig.5. Constante de echilibru (K_i) şi de vaporizare (K_i^V) pentru sistemul metanol/apă, la temperatura de 80°C.

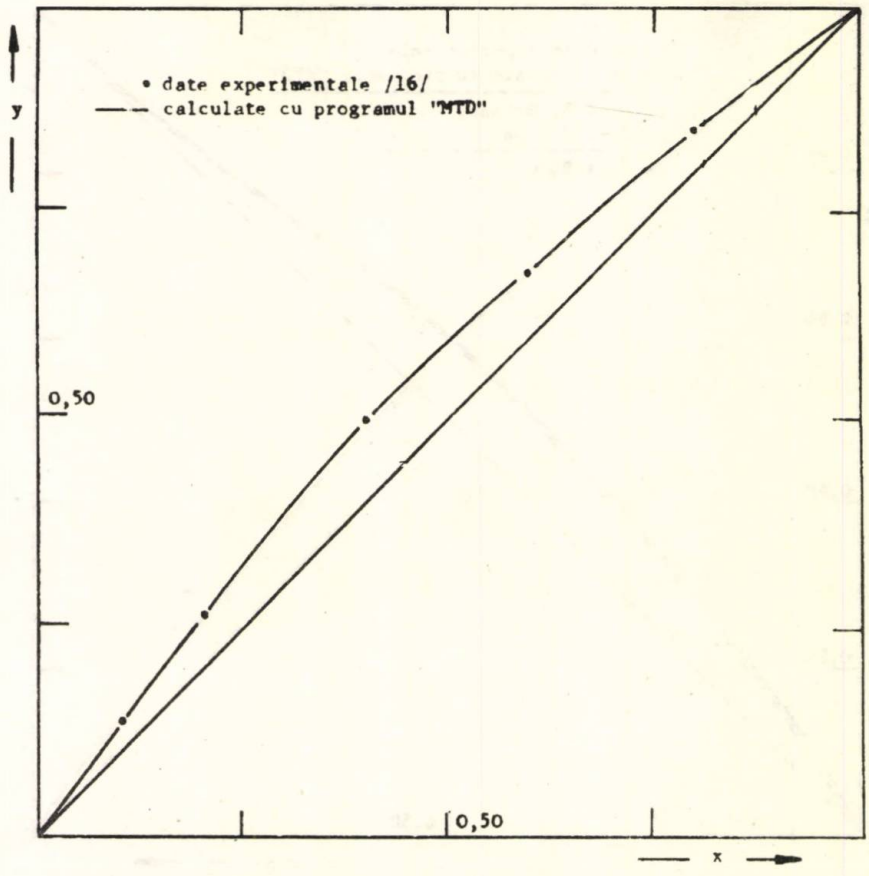


Fig.6. Echilibrul lichid-vapori pentru sistemul 2-metil- 1-butenă/2-metil-2-butenă.

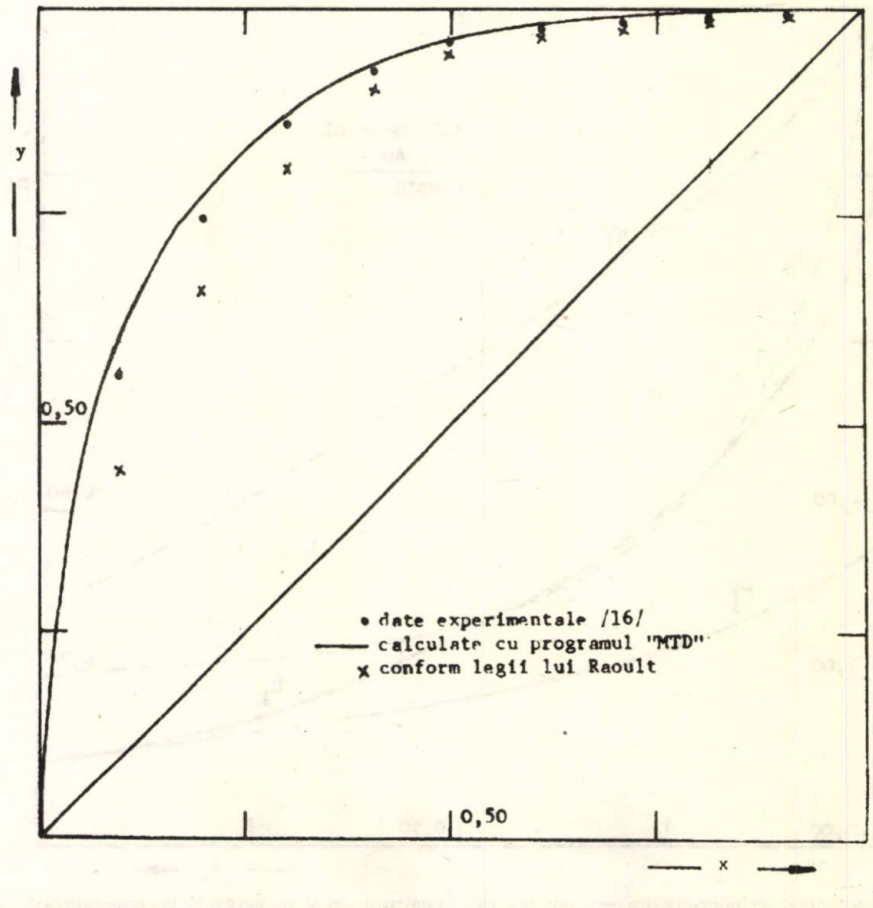


Fig.7. Echilibrul lichid-vapori pentru sistemul 2-metil- 2-butenă/alcool terţamilic.

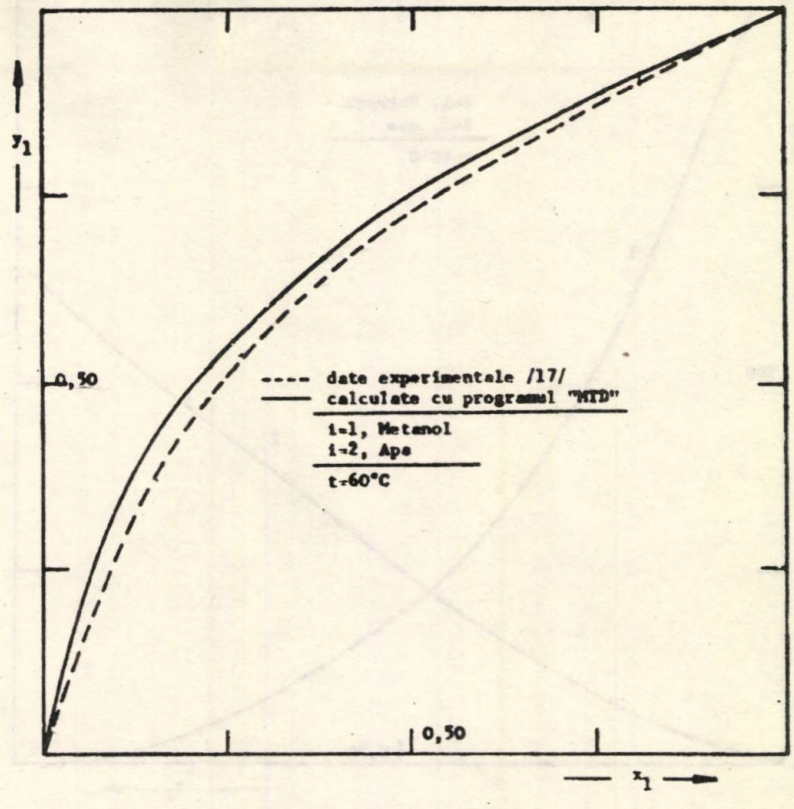


Fig.8. Compoziţia fazei de vapori la echilibru pentru sistemul metanol/apă.

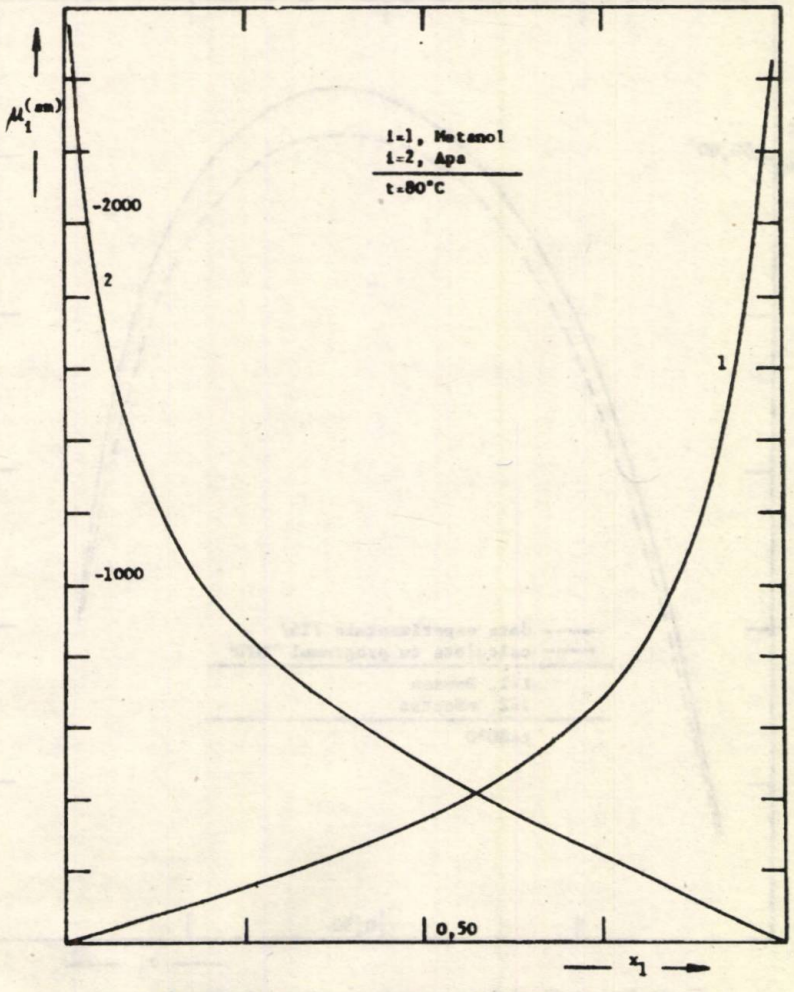


Fig.9. Potenţialele chimice de amestec pentru sistemul metanol/apă.

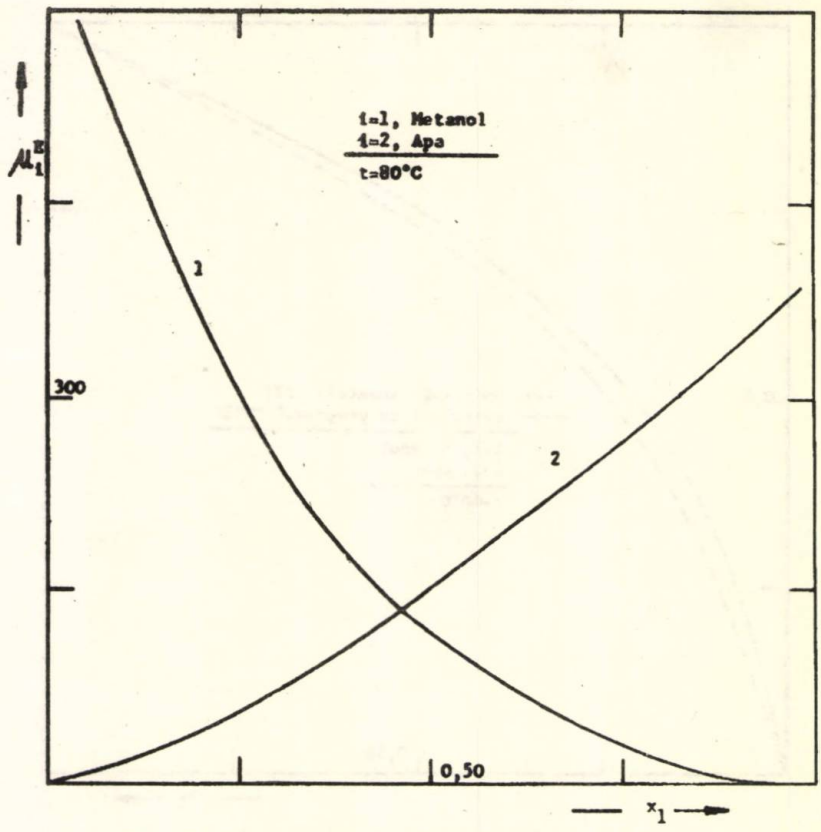


Fig.10. Potenţialele chimice de exces pentru sistemul metanol/apă.

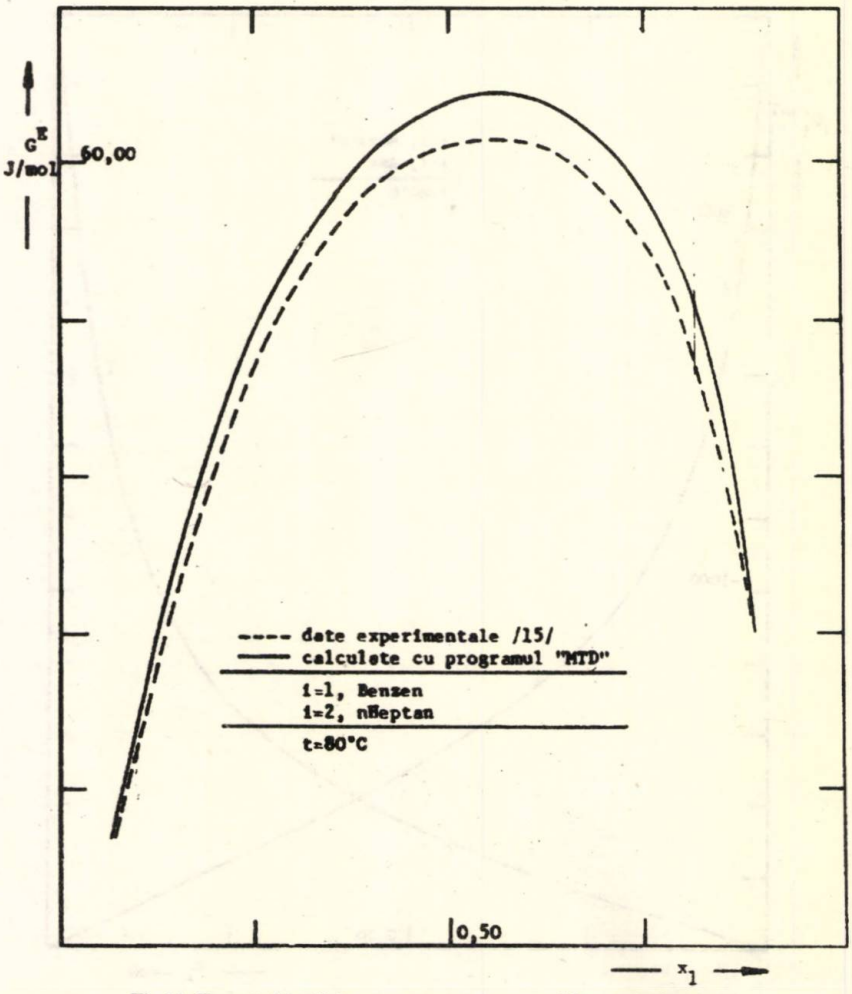


Fig.11. Energia liberă de exces pentru amestecul benzen/n-heptan.

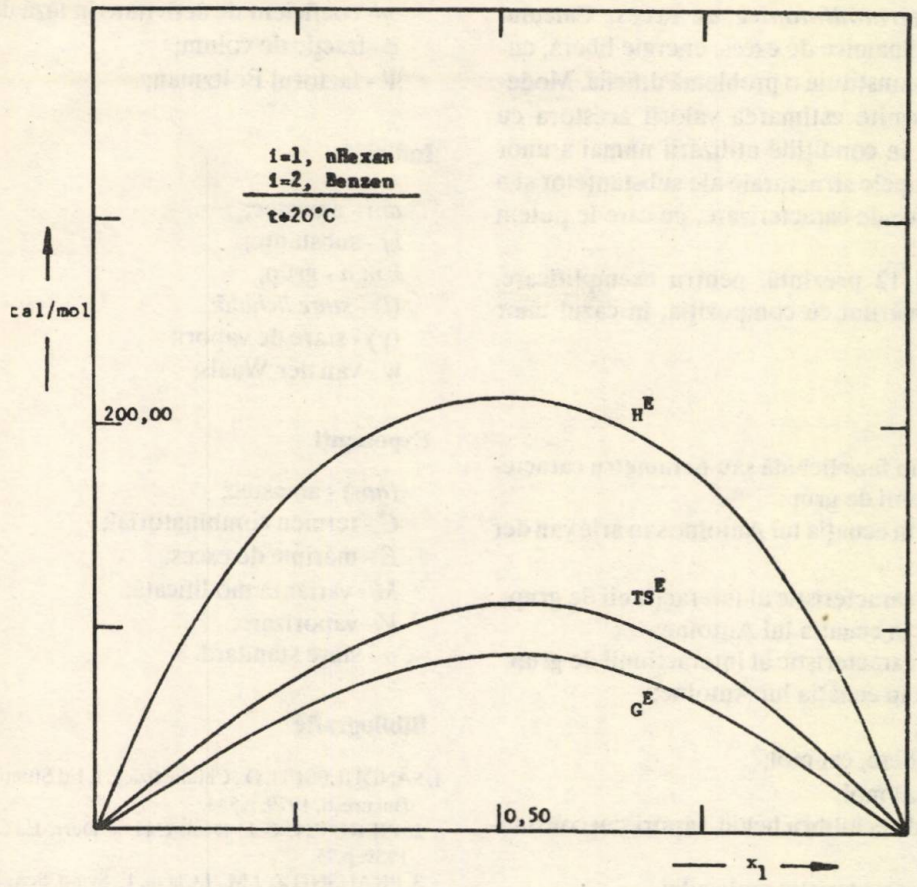


Fig.12. Mărimile termodinamice de exces pentru sistemul n-hexan/benzen la 20°C.

grupele structurale (componente ale moleculelor amestecului) nu se regăsesc în blocul "DATA", dacă compoziţia amestecului nu respectă restricţia $\Sigma_i x_i = 1$ şi dacă presiunea sistemului va fi în afara intervalului 10 - 2 000 torr. Utilizatorul va avea în vedere ca masele moleculare ale componenţilor să nu fie mai mari ca 500. Temperatura sistemului poate fi introdusă în grade Celsius sau Kelvin, specificîndu-se, de fiecare dată, unitatea de măsură (C sau K).

Accesul la rezultate se realizează în timp scurt, de exemplu pentru calculul mărimilor termodinamice specifice unui amestec binar sînt necesare circa 100 s, iar pentru un amestec ternar circa 180 s, după introducerea datelor, timpul majorîndu-se cu creşterea numărului de componenţi şi cu complexitatea structurii acestora.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute sînt prezentate sub formă de grafice, iar în majoritatea cazurilor sînt comparate cu rezultate experimentale publicate în literatura de specialitate sau determinate direct.

a. Activitatea şi coeficienţii de activitate. Din figurile 2 şi 3 se constată că metoda permite calculul coeficienţilor de activitate cu o precizie suficient de bună, erorile situîndu-se în limita ±5%. Precizia scade pentru amestecurile cu componenţi care pot da naştere legăturilor de hidrogen.

În figura 4 sînt prezentate rezultatele referitoare la calculul activităţii. Şi în acest caz, erorile cuprinse în limita a ±5% arată că metoda poate fi utilă în problemele specifice ingineriei chimice.

b. Echilibrul lichid-vapori. Referitor la determinarea echilibrului lichid-vapori s-au obţinut următoarele date:

- variaţia constantei de echilibru şi a constantei de vaporizare cu compoziţia fazei lichide (fig.5);
- echilibrul lichid-vapori pentru sistemul 2-metil-1-butenă/2-metil-2-butenă (fig.6);
- echilibrul lichid-vapori pentru sistemul 2-metil - 2-butenă/ alcool terţamilic (fig.7);
- compoziţia fazei de vapori la echilibru pentru sistemul metanol - apă, (fig.8);

Din toate aceste reprezentări rezultă utilitatea şi precizia metodei pentru calculele de proiectare. Pentru amestecurile care pot fi considerate cu o comportare ideală, metoda utilizată dă practic aceleaşi rezultate cu metoda bazată pe legea lui Raoult. Precizia scade, dar rămîne suficient de bună (±8%) pentru amestecurile cu grupe funcţionale şi, în special, cele care generează legături de hidrogen.

c. Potenţialul chimic. În figurile 9 şi 10 sînt prezentate variaţia potenţialului chimic de amestec şi, respectiv, de exces cu compoziţia fazei lichide, rezultatele fiind în concordanţă cu datele din literatură, confirmînd posibilitatea utilizării metodei pentru calculul acestor mărimi.

d. Mărimile termodinamice de exces. Calculul mărimilor termodinamice de exces, energie liberă, entropie şi entalpie constituie o problemă dificilă. Modelul prezentat permite estimarea valorii acestora cu uşurinţă relativă, în condiţiile utilizării numai a unor date legate de grupele structurale ale substanţelor şi a mărimilor specifice de caracterizare, pe care le putem avea la dispoziţie.

Figurile 11 şi 12 prezintă, pentru exemplificare, variaţia acestor mărimi cu compoziţia, în cazul unor sisteme uzuale.

Notaţii

a - activitatea în faza lichidă sau parametru caracteristic al interacţiunii de grup;
A - parametru în ecuaţia lui Antoine sau arie van der Waals, cm^2/mol;
b - parametru caracteristic al interacţiunii de grup;
B - parametru în ecuaţia lui Antoine;
c - parametru caracteristic al interacţiunii de grup;
C - parametru în ecuaţia lui Antoine;
f - fugacitatea;
G - entalpia liberă, cal/mol;
H - entalpia, cal/mol;
K - constanta de echilibru lichid-vapori sau constanta de vaporizare;
l - parametru caracteristic moleculei;
n - număr de molecule;
p^o - presiunea de vapori a componentului considerat în stare pură, torr;
p - presiunea parţială în fază de vapori, torr;
p - presiunea sistemului, torr;
q - suprafaţa molară;
Q - parametru de arie al grupului ($Q=A_w/2{,}50.10^9$; [8]);
r - număr segmente în moleculă;
R - parametru de volum al grupului ($R=V_w$[15,17 şi 8]);
S - entropia; cal/mol;
T - temperatura, K;
u - energie internă;
V - volum, cm^3/mol;
x - fracţie molară în amestecul lichid;
X - fracţie grupe structurale;
y - fracţie molară în amestecul de vapori;
z - cifra de coordinaţie ($z = 10$;[5])
γ - coeficient de activitate;
Γ- coeficient de activitate al grupului;
Δ - variaţie;
θ- fracţie de suprafaţă;
μ- potenţial chimic;
ν - număr de grupe structurale în moleculă;
φ- coeficient de activitate în fază de vapori;
ϕ- fracţie de volum;
Ψ - factorul Boltzman;

Indici

am - amestec;
i,j - substanţe;
k,m,n - grup;
(l) - stare lichidă;
(v) - stare de vapori;
w - van der Waals;

Exponenţi

(am) - amestec;
C - termen combinatorial;
E - mărime de exces;
M - varianta modificată;
V - vaporizare;
o - stare standard.

Bibliografie

1. SĂNDULESCU, D., Chimie fizică, 1, Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979, p.544.
2. PIEROTTI, G.J., Deal, C.H. şi Derr, E.L., Ind.Eng.Chem., 51, 1959, p.95.
3. PRAUSNITZ, J.M., I.Chem. E. Symp. Ser., 19, 1979, p.401.
4. ABRAMS, D. şi PRAUSNITZ, J.M., A.I.Ch.E.J., 21, 1975, p.116.
5. FREDENSLUND, A., JONES, R.L. şi PRAUSNITZ, J.M., A.I.Ch.E.J., 21, 1975, p.1086.
6. FLORY, P.J., J.Chem.Phys., 10, 1942, p.51.
7. WILSON, G.M., J.Amer.Chem.Soc., 86, 1964, p.127.
8. SKJOLD-JORGENSEN, S., KOLBE, B., GMEHLING, J. şi RASMUSSEN, P., Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev., 18, 1979, p.714.
9. GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. şi FREDENSLUND, A., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 21, 1982, p.118.
10. MACEDO, E.A., WEIDLICH, U., GMEHLING, J. şi RASMUSSEN, P., Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 22, 1983, p.678.
11. TIEGS, D., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. şi FREDENSLUND, A., Ind.Eng.Chem.Res., 26, 1987, p.159.
12. WEIDLICH, U. şi GMEHLING, J., Ind.Eng.Chem.Res., 26, 1987, p.1372.
13. LARSEN, T., FREDENSLUND, A. şi RASMUSSEN, P., Ind.Eng.Chem.Res., 26, 1987, p.2274.
14. JENSEN, T., FREDENSLUND, A. şi RASMUSSEN, P., Ind.Eng.Chem.Fundam., 20, 1981, p.239.
15. BROWN, J., Australian J. Sci.Res., A5, 1952, p.530.
16. BĂDICA, D. CULETU, H. şi DUMITRU, V., "Echilibrul lichid-vapori în sistemul izoamilene/alcool terţamilic", A 13-a Masă/Rotundă "Date de echilibru între faze", Academia Română, 1988.
17 x x x International Critical Tables, 3, Mc Graw-Hill, p.290.
18. YAWS, C.L. şi YANG, H.-C., Hydrocarbon Process, 10, 1989, p.66.

Intrat în redacţie: 3.X.1990

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI
MIHAI MORARU
DEZIDERIU KOHN
MARIANA ŞORA

Filtrarea.

Modele fizice, condiţii de operare

C.Z.:66.067.1

This paper is substantiating, both theoretically and experimentally, the possibility to establish physical and mathematical models to describe a solid-liquid suspensi n filtration. The method for getting the experimental data, as well as their application in choosing the proper model are described. The possibilities of intensifying the filtration, by using a preformed layer having a low hydraulic strength, as well as its field of application are rendered evident.

Работа обосновывает теоретически и экспериментально возможность установлния физических и математических моделей которые описывают операцию филтрования суспен зии твёрдое тело- жидкость Даётся методология получения экспериментальных данных и их использования для выроба соответствующей физической модели. Подчёркиваются возможности интенсификации филтрования с использованием заранее сформированного слоя с неболшим гидравлическим сопротивлением и области его использования.

La separarea unei suspensii solid-lichid prin filtrare, alegerea condiţiilor optime de operare, impune, în primul rînd, stabilirea modelului fizic pe baza căruia se poate adopta modelul matematic care descrie procesul. Din informaţiile disponibile în literatura de specialitate se constată că determinante în conducerea filtrării sînt forma şi spectrul granulometric ale fazei solide şi interacţiunile dintre acestea şi faza lichidă, caracteristici care determină modul de formare a precipitatului şi, deci, proprietăţiile sale (permeabilitate, umiditate, tasare, capacitate de spălare) precum şi evoluţia operaţiei de separare. Prelucrarea măsurătorilor experimentale ale separării prin filtrare a principalelor tipuri de suspensii specifice tehnologiilor chimice este sintetizată în cinci modele, cu caracter semiempiric ale căror ecuaţii sînt prezentat în tabelul 1, pentru caracterizarea filtrării la diferenţă de presiune constantă, şi, tabelul 2, pentru filtrarea la debit cosntant de filtrat.

Constantele filtrării *a* şi *b* depind de rezistenţa specifică a precipitatului, respectiv a suportului filtrant, de factorii de operare şi proprietăţiile fizice ale sistemului de separat. Definiţiile specifice ale acestor constante pentru modelele filtrării sînt prezentate în tabelul 3.

Prof.dr.ing.OCTAVIAN FLOAREA, conf.dr.ing.MIHAELA MIHAI, ing.MIHAI MORARU, Institutul Politehnic Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială. Conf.dr.ing.DEZIDERIU KOHN şi dr.ing.MARIANA ŞORA, Universitatea Tehnică, Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială.

Tabelul 1

MODELE ALE FILTRĂRII LA DIFERENŢĂ DE PRESIUNE CONSTANTĂ

Nr.crt.	Model fizic	Model matematic
1.	Cu formare de precipitat poros	$\frac{\tau}{V}=aV+b$
2.	Cu astupare parţială a porilor precipitatului	$\sqrt{\frac{\tau}{V}}=aV+b$
3.	Intermediar	$\frac{\Delta\tau}{\Delta V}=a\tau+b$
4.	Cu astupare treptată a porilor precipitatului	$\frac{\tau}{V}=a\tau+b$
5.	Cu astupare totală a porilor precipitatului	$\frac{\Delta V}{\Delta\tau}=-aV+b$

Datele experimentale necesare stabilirii modelului adecvat descrierii filtrării unei suspensii solid-lichid se obţin pe o instalaţie clasică de laborator, echipată cu un filtru invers şi cu dispozitive corespunzătoare înregistrării evoluţiei, în timp, a volumului de filtrat obţinut la diferenţă de presiune constantă sau a variaţiei diferenţei de presiune la care se operează la debit constant de filtrat. Modelul care descrie cel mai bine datele experimentale se alege cu ajutorul coeficientului de corelaţie τ_{xy} definit prin relaţia:

Tabelul 2

MODELE ALE FILTRĂRII LA DEBIT CONSTANT DE FILTRAT

Nr.crt.	Model fizic	Model matematic
1.	Cu formare de precipitat poros	$\Delta p = aV + b$
2.	Cu astupare parţială a porilor precipitatului	$\sqrt{\Delta p} = aV + b$
3.	Intermediar	$\ln \Delta p = aV + b$
4.	Cu astupare treptată a porilor precipitatului	$\frac{1}{\sqrt{\Delta p}} = -aV + b$
5.	Cu astupare totală a porilor precipitatului	$\frac{1}{\Delta p} = -aV + b$

$$|r_{xy}| = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{\{[\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n} x_i)^2][\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n} y_i)^2]\}^{0.5}} \quad (1)$$

Semnificaţia mărimilor x şi y ale relaţiei (1), corespunzătoare modelelor prezentate, este indicată în tabelul 4. Valoarea maximă a coeficientului de corelaţie calculat pentru definiţiile mărimilor x şi y, prezentate în tabelul 4, indică modelul matematic care descrie cel mai bine filtrarea. Constantele filtrării a şi b pentru modelul astfel ales se determină prin analiza de regresie. Utilizînd metoda celor mai mici pătrate se obţin următoarele formule de calcul pentru aceste constante:

$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \quad (2)$$

şi:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \quad (3)$$

Calitatea modelului obţinut se apreciază cu testul Fischer F definit astfel:

$$F = \frac{n\sum_{i=1}^{n} (y_{n,i} - \bar{y}_i)^2/(n-2)}{\sum_{i=1}^{n} \sigma_i (n_i - 1)/\sum_{i=1}^{n} (n_i - 1)} \quad (4)$$

S-a notat cu $\bar{y}_i$ media aritmetică a măsurătorilor experimentale într-un punct:

$$y_i = \frac{\sum_{j=1}^{m} y_{i,j}}{m} \quad (5)$$

în care m reprezintă numărul de experienţe replicate în punctul i, iar σ_i dispersia măsurătorilor experimen-

Tabelul 3

EXPRESII ALE CONSTANTELOR a ŞI b

Nr.crt.	Model	la Δp=ct.		la G/v=ct.	
		a	b	a	b
1.	Cu formare de precipitat poros	$\frac{\eta r_o x}{2\Delta p}$	$\frac{\eta R_o}{\Delta p}$	$\frac{\eta r_o x w}{2}$	$\eta R_o w$
2.	Cu astupare parţială a porilor precipitatului	$\frac{k\sqrt{\eta}}{2\sqrt{\Delta p}}$	$\sqrt{\frac{\eta R_o}{\Delta p}}$	$\frac{k}{2}$	$\sqrt{\eta R_o w}$
3.	Intermediar	k	$\frac{\eta R_o}{\Delta p}$	k	$\ln(\eta R_o w)$
4.	Cu astupare treptată a porilor precipitatului	$\frac{x}{\pi l N r_o^2}$	$\frac{\eta R_o}{\Delta p}$	$\frac{x}{\pi l N r_o^2 \sqrt{b}}$	$\frac{1}{\sqrt{\eta R_o w}}$
5.	Cu astupare totală a porilor precipitatului	$\frac{\pi r^4 n \Delta p}{8\eta l}$	$\frac{\Delta p}{\eta R_o}$	$\frac{k}{\eta w}$	$\frac{1}{\eta R_o w}$

Tabelul 4

DEFINIŢIILE MĂRIMILOR x ŞI y ALE RELAŢIEI (4)

Nr.crt.	Model	p=ct.		Gv=ct.	
		x	y	x	y
1.	Cu formare de precipitat poros	V	$\frac{\tau}{V}$	V	Δp
2.	Cu astupare parţială a porilor precipitatului	V	$\sqrt{\frac{\Delta\tau}{\Delta V}}$	V	$\sqrt{\Delta p}$
3.	Intermediar	τ	$\frac{\Delta\tau}{\Delta V}$	V	$\ln \Delta p$
4.	Cu astupare treptată a porilor precipitatului	τ	$\frac{\tau}{V}$	V	$\frac{1}{\sqrt{\Delta p}}$
5.	Cu astupare totală a porilor precipitatului	V	$\frac{\Delta V}{\Delta\tau}$	V	$\frac{1}{\Delta p}$

tale în punctul i.

Dacă experienţele nu au replicate testul Fischer se înlocuieşte cu abaterea relativă sau abaterea relativă medie.

Valoarea testului Fischer calculată cu relaţia (4) se compară cu valoarea maximă admisă în tabelele 4 şi 5, validînd sau infirmînd modelul considerat.

Clasificarea filtrării suspensiilor în modelele prezentate şi alegerea modelului adecvat unui proces de separare sînt utile pentru înţelegerea mecanismului de formare a precipitatului şi a tehnicilor de intensificare a operaţiei, tehnici care în multe cazuri permit realizarea în condiţii optime a operaţiei de separare.

Un exemplu în acest sens îl constituie alegerea condiţiilor de separare a unei suspensii apoase de carbonat de calciu, prezentată în continuare. Datele experimentale prelucrate conform tehnicii anunţate sînt expuse în tabelul 5. Se observă că valoarea maximă a coeficientului de corelaţie corespunde modelului cu formare de precipitat poros. Analiza rezultatelor prezentate în tabelul 6 sugerează că precipitatul este practic incompresibil şi, în consecinţă, separarea va fi favorizată de creşterea diferenţei de presiune la care se operează.

Un alt exemplu îl constituie alegerea condiţiilor de separare a unei suspensii polidisperse de săruri de nichel în mediu acid. Suspensia conţine particule fine cu densitate mare, care se depun rapid prin decantare, formînd un sediment care devine din ce în ce mai compact împreună cu particule la fel de fine, dar cu densitate mai mică, şi coloizi. Separarea prin decantare a acestei suspensii este nerentabilă din cauza componentelor cu caracter coloidal, care reduc substanţial viteza de sedimentare. Filtrarea suspensiei, pe suporturi filtrante clasice, se desfăşoară după modelul, "cu formare de precipitat cu astupare totală a porilor",

Tabelul 5

DATE EXPERIMENTALE

Nr.crt.	Δp, mmHg	τ, s	$V*10^2$, m^3/m^2	Coeficient corelaţie	Observaţii
1.		60	5,93	r_1=0,9953	
2.		140	10,18	r_2=0,8103	
3.		245	15,28	r_3=0,8582	
4.	100	375	20,37	r_4=0,9753	model cu
5.		445	22,92	r_5=0,6928	formare de
6.		525	25,47		precipitat
7.		606	28,02		poros
8.		686	30,56		
1.		140	5,93	r_1=0,9829	
2.		205	7,64	r_2=0,8296	
3.		280	10,18	r_3=0,8561	
4.	125	365	12,73	r_4=0,9802	model cu
5.		465	15,28	r_5=0,7459	formare de
6.		560	17,82		precipitat
7.		665	20,37		poros
8.		790	22,92		

* r_i= Coeficientul de corelaţie corespunzător modelului i.

Tabelul 6

VALORILE CONSTANTELOR a ŞI b

Nr.crt.	Δp, mmHg	a,s/m^2	b, s/m
1.	100	2554	54,23
2.	125	2145	56,63

model căruia îi corespund timpi de filtrare, respectiv suprafeţe de separare foarte mari, care fac practic inutilizabilă această operaţie. Tehnica de intensificare recomandată pentru această situaţie este separarea pe un strat filtrant preformat. Repetînd experienţele de separare pe un strat de celuloză depus pe pînză de bumbac, se observă că filtrarea se intensifică substanţial. Măsurătorile experimentale prezentate în tabelul 7 evidenţiază faptul că stratul preformat de celuloză este implicat în formarea precipitatului, transformînd tehnica de filtrare "pe o suprafaţă" în tehnica de filtrare "în adîncime". Din această cauză, modelul adecvat măsurătorilor experimentale cuprinse în tabelul 7 este "modelul cu astupare a porilor precipitatului". Valorile constantelor *a* şi *b* corespunzătoare acestui model sînt prezentate în tabelul 8. După cum se observă şi din definiţia constantei a, prezentată în tabelul 3, aceasta este independentă de diferenţa de presiune la care se operează. Valorile calculate pentru această constantă se înscriu în jurul valorii medii. De fapt, natura suspensiei face dificilă obţinerea unor date experimentale reproductibile şi numai precauţii speciale reduc erorile măsurătorilor experimentale. Constanta *b*, dependentă de diferenţa de presiune la care se operează, demonstrează că suportul filtrant ales este neomogen şi, în consecinţă, prin mărirea diferenţei de presiune la care se operează, se trasează şi frînează, în loc să intensifice filtrarea. Tot atît de bine s-ar putea ca suportul filtrant să nu fie compresibil, ci mărirea diferenţei de presiune să accelereze astuparea porilor suportului filtrant şi, în consecinţă, să frîneze filtrarea. Apare evidentă specificitatea suportului pentru fiecare suspensie de separat. Şi în acest caz, dacă suportul este compresibil, se obţin rezultate mult mai bune ale separării acestei suspensii dacă se alege un suport filtrant incompresibil - de exemplu din kieselgur -, suport care permite separarea la diferenţe mai mari de presiune, diferenţe la care poate fi economică şi separarea în cîmp centrifug.

Calitatea modelului ales pentru corelarea datelor experimentale este analizată în tabelul 9, fiind apreciată cu eroare relativă şi eroare relativă medie dintre măsurătorile experimentale şi previziunile modelului matematic. Datele prezentate în tabelul 9 confirmă modelul.

Concluzii

1. Se fundamentează, teoretic şi experimental, posibilitatea stabilirii modelelor fizice şi matematice care

Tabelul 7

DATE EXPERIMENTALE

Nr.crt.	Δp, mmHg	τ, s	V*10^3, m^3/m^2	Coeficient de corelaţie	Observaţii
1.		329	6,36	τ_1=0,983	
2.		576	9,55	τ_2=0,795	
3.		926	12,74	τ_3=0,747	model cu
4.		1092	14,01	τ_4=0,998	astupare
5.	200	1324	15,26	τ_5=0,929	treptată
6.		1555	17,19		a porilor
7.		1800	17,83		precipitatului
8.		2060	19,11		
1.		75	6,36	τ_1=0,953	model cu
2.		461	12,74	τ_2=0,930	astupare
3.		625	14,01	τ_3=0,951	treptată a
4.		808	15,29	τ_4=0,998	porilor
5.	400	1025	17,83	τ_5=0,919	precipitatului
6.		1275	19,11		
7.		1518	20,38		
8.		1765	21,65		
9.		2133	22,93		
1.		230	6,36	τ_1=0,955	model cu
2.		335	9,55	τ_2=0,838	astupare
3.		605	12,74	τ_3=0,790	treptată
4.	600	680	14,01	τ_4=0,995	a porilor
5.		825	15,29	τ_5=0,869	precipitatului
6.		1030	16,56		
7.		1455	19,11		
8.		1590	20,38		

* τ_i= Coeficientul de corelaţie corespunzător modelului i.

Tabelul 8

VALORILE CONSTANTELOR a ŞI b

Nr.crt.	Δp,mmHg	a	b
1.	200	32,35	$4,201.10^4$
2.	400	33,79	$2,230.10^4$
3.	600	33,24	$2,660.10^4$

descriu operaţia de filtrare a unei suspensii solid-lichid.

2. Se prezintă metodologia obţinerii datelor experimentale şi utilizarea lor pentru alegerea modelului fizic corespunzător.

3. Se evidenţiază posibilitatea intensificării operaţiei de filtrare prin folosirea unui suport adecvat formării unui strat preformat cu rezistenţă mică.

4. Se încearcă o apreciere calitativă a mecanismului de formare a stratului preformat şi a stratului de precipitat.

Notaţii

Gv - debit volumetric de filtrat, m^3/s;
k - permeabilitate;
l - lungimea medie a porilor de precipitat, m;
n' - numărul de particule dintr-un metru cub de suspensie;
m - numărul total de măsurători experimentale;
N - numărul de pori pe unitate de suprafaţă a stratului de precipitat;
Δp - diferenţa de presiune la care se operează, N/m^2.
r_o - rezistenţa specifică a precipitatului;
r - raza porilor stratului de precipitat, m;
R_o - rezistenţa specifică a suportului filtrant:
V - volumul specific de filtrat, m^3/m^2;
w - viteza de filtrare, m/s;
η - viscozitatea filtratului, Ns/m;
x- raportul volumic al suspensiei;
τ_{exp} - timpul de filtrare măsurat experimental, s;
η - timpul de fitrare calculat din modelul matematic, s.

Tabelul 9

TESTAREA CALITĂŢII MODELULUI

Nr.crt.	Δp, mmHg	V, $m^3/m^2.10^3$	τ_{exp}, s	τ,s	E_r, %
1.	200	6,36	329	336	-2,22
2.		9,55	576	580	-0,76
3.		12,74	926	910	1,70
4.		14,01	1092	1076	1,45
5.		15,29	1324	1270	4,02
6.		17,19	1555	1626	-4,59
7.		17,83	1800	1769	1,69
8.		19,11	2060	2102	-2,05
				$\bar{E}_r$=2,31	
1.	400	6,36	175	180	-3,21
2.		12,74	461	499	-8,19
3.		14,01	625	593	5,08
4.		16,56	845	838	0,77
5.		17,83	1025	1000	2,42
6.		19,11	1275	1203	5,65
7.		20,38	1518	1460	3,84
8.		21,65	1765	1799	-1,90
9.		22,93	2133	2271	-6,46
				$\bar{E}_r$=4,17	
1.	600	6,36	230	214	6,50
2.		9,55	335	372	-11,30
3.		12,74	605	588	2,65
4.		14,01	680	698	-2,76
5.		15,29	825	828	-0,44
6.		16,56	1030	981	4,68
7.		19,11	1455	1396	4,04
8.		20,38	1590	1683	-5,89
				$\bar{E}_r$=4,79	

Bibliografie

1. JUJICOV, V.A., "Filtarea" Teoria şi practica separării suspensiilor (l.rusă), Himia, 1980.
2. ELSIN, A.I., Lab. Zavod. Hovonobtk, (R.S.Bielorusă), 5, 1986, p.58.
3. MALINOVSKAIA, A.T., KOBRINSKI, I.A., KIRRANOV, O.C., ş.a. "Separarea suspensiilor din industria chimică" (l.rusă), Himia, 1983.
4. GLÜCK, A., "Metode matematice în industria chimică", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1971.
5. HIMMELBLAU, D.M., "Process Analysis by Statistical Methods", Wiley, New York, 1970.

Intrat în redacaţie: 21.XI.1990

VALERIU V. JINESCU
MIHAELA PĂUNESCU
CONSTANTIN TACĂ
MARIANA ŞTEFĂNESCU

Calculul asamblărilor cu flanşe dreptunghiulare

II. Aplicaţii ale metodei de calcul

C.Z.:66.023.002.72

This paper presents examples concerning the rectangular flanges calculation method. The flange assembly dimensions are considered known and a check calculation is done. The data given and results thus obtained are systematized in tables so that they can be easily followed up. The calculation results are also compared with the experimental data got by the authors.

В работе приведены примеры касающиеся метода расчёта прямоугольных фланцев. Рассматриваются известные размеры фланцевых соединений и даётся расчёт для их проверки. Расчётные данные и полученные результаты сведены в таблицы и легко прослеживаются. Сравниваются также результаты расчётов с экспериментально полученными авторами данными

Dimensiunile flanşelor verificate şi rezultatele obţinute.

În această lucrare se aplică metoda folosită în partea I a lucrării la calculul a trei asamblări cu flanşe dreptunghiulare de dimensiuni diferite (tabelul 4). Notaţiile corespund celor prezentate în tabelul 1 [1].

Se consideră cunoscute dimensiunile celor trei asamblări cu flanşe dreptunghiulare şi se face un calcul de verificare, urmărindu-se organigrama de calcul (fig.1). Calculul constă în verificarea unei construcţii date. Dimensiunile finale rezultă adeseori în urma unor calcule de verificare succesive.

Primul model pus în discuţie reprezintă flanşa dreptunghiulară a unui schimbător de căldură cu ţevi cu aripioare, realizat la GRIRO-SA, al doilea model prezentat este preluat din literatura de specialitate [2] şi al treilea model a fost realizat şi încercat experimental de autori [3]. Rezultatele calculelor au fost sistematizate în tabelul 5. Ele vor fi discutate în continuare, urmărindu-se cele cinci etape caracteristice ale organigramei.

a. Se determină tensiunea din şuruburi σ_s şi se compară cu tensiunea admisibilă. Deoarece $\sigma_s \leq \sigma_{as}$, se consideră verificată *rezistenţa şuruburilor* (tabelul 5). În cazul în care această condiţie nu este îndeplinită, se măreşte diametrul şurubului şi se alege valoarea imediat superioară, conform STAS 8121-84 şi, în funcţie de acesta, filetul metric.

b. Se stabileşte presiunea pe garnitură $q=F_{g\,1}/b_g$. Se observă că valorile rezultate pentru modelele 1 şi 2 se încadrează între valorile minimă şi maximă ale strîngerii garniturii. Deci, pentru aceste cazuri, *condiţia de etanşeitate* este verificată. În cazul modelului 3 condiţia de etanşeitate nu este verificată, deoarece $q<q_{min}$. Se va acţiona asupra lăţimii garniturii, în sensul creşterii acesteia.

c. Rotaţia flanşei se determină în condiţii de prestrîngere (montaj), θ_{fo} şi în condiţii de exploatare θ_f; valoarea maximă obţinută se compară cu rotaţia limită ($\theta_{flim}=2^o$). Luînd ca exemplu modelul 1, se obţine:

$$\theta_{fo}=\lambda_f \frac{P_{so}}{e_{sg}} = 0{,}01754 \text{ rad.}$$

şi

$$\theta_f=\lambda_f \frac{M_1}{e^2_{sg}} = 0{,}02102 \text{ rad.}$$

Nota I a apărut în Rev.Chim.(Bucureşti). 42, nr.4-5, 1991, p.241.

Prof.dr.ing.VALERIU V.JINESCU, dr.ing.MIHAELA PĂUNESCU, ing.CONSTANTIN TACĂ şi ing.MARIANA ŞTEFĂNESCU, Institutul Politehnic - Bucureşti, Facultatea de Mecanică.

Tabelul 4

DATE DE INTRARE PENTRU CALCULUL FLANŞELOR CELOR TREI MODELE CONSIDERATE

Nr. crt.	Mărimea	U.M.	Modelul1	Modelul2	Modelul 3
1	a	mm	280	300	185
2	b	mm	2194	600	890
3	h	mm	310	300	410
4	s	mm	40	10	6
5	h_f	mm	45	30	17
6	b_f	mm	80	60	60
7	e_s	mm	20	10	13
8	e_g	mm	23,5	20	18
9	e_{sg}	mm	43,5	30	31
10	d_s	mm	23,8	16,9	14
11	l_s	mm	93	68,6	35,5
12	t'	mm	70	80	120
13	h_g	mm	3	3	3
14	b_g	mm	24	20	25
15	p	MPa	1,6	0,3	0,2
16	t	°C	250	150	20
17	t_o	°C	20	20	20
18	t_f	°C	250	150	20
19	t_s	°C	245	145	20
20	σ_{af}	MPa	154	154	150
21	E_f	MPa	2.10^5	2.10^5	2.10^5
22	α_f	grd^{-1}	$1,4.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$	$1,4.10^{-5}$
23	σ_{aso}	MPa	315	230	170
24	σ_{as}	MPa	240	225	170
25	α_s	grd^{-1}	$1,36.10^{-5}$	$1,36.10^{-5}$	$1,36.10^{-5}$
26	E_s	MPa	$2,0.10^5$	$2,0.10^5$	$2,1.10^5$
27	E_g	MPa	2.10^3	2.10^3	2.10^3
28	σ_{af}	MPa	100	100	150
29	E_c	MPa	2.10^5	2.10^5	$2,1.10^5$
30	σ_{ac}	MPa	154	154	212
31	q_{max}	MPa	130	130	-
32	q_{min}	MPa	20	20	-

În acest caz, $\theta_{fmax} = 0,02102$ rad., adică 1°12', deci $\theta_{fmax} < \theta_{flim}$, este verificată *rigiditatea flanşei*. În cazul în care această condiţie nu se verifică, se reia calculul considerînd pe rînd 1,2... z_n nervuri, amplasate pe latura mare a flanşei. Pentru modelul 1, cu una sau două nervuri pe latura mare a flanşei, se observă că unghiul cu care se roteşte aceasta scade foarte mult (0°40' la o nervură, 0°20' la două nervuri).

În cazul modelelor 2 şi 3, condiţia de rigiditate este, de asemenea, verificată. În cazul modelului 3, se poate face comparaţia cu unghiul de rotire a flanşei determinat experimental (tabelul 6). Se constată că, atît în condiţii de montaj, cît şi în condiţii de exploatare normală, valorile calculate ale rotaţiei sînt mai mari decît cele experimentale. Aceasta înseamnă că rigiditatea construcţiei este în realitate mai mare decît cea luată în calcul, ceea ce face ca prin aplicarea metodei de calcul prezentată să se obţină rezultate acoperitoare (însă, nu excesive).

d. Tensiunile de forfecare care apar în flanşă, ca urmare a răsucirii ei, se determină, aşa cum se vede din organigramă [1], cu relaţia:

$$\tau = \frac{E_f \cdot J_k \cdot \theta_{f\max}}{1,3 \cdot b \cdot W_k}$$

În cazul modelelor 1 şi 2, condiţia $\tau < \tau_{af}$ este îndeplinită, deci se verifică rezistenţa flanşei. Pentru modelul 3, condiţia de rezistenţă nu se verifică. În acest caz, se recurge la mărirea grosimii flanşei h_f şi se reia calculul. Se alege pentru h_f valoarea imediat superioară a grosimii de tablă, conform STAS 437-87. În cazul în care se adoptă pentru flanşă construcţia cu nervuri pe latura mare, se constată că tensiunea de forfecare τ creşte cu numărul de nervuri.

e. Tensiunea din îmbinare a flanşei dreptunghiulare cu peretele corpului se stabileşte astfel:

$$\sigma = \frac{Q}{s} + \frac{\omega \cdot E_c \cdot s \cdot \theta_{f\max}}{0,91 \cdot h}$$

Pentru modelul 1, fără nervuri, $\sigma > \sigma_{SFC}$, ceea ce înseamnă că *rezistenţa îmbinării* NU se verifică. În aceste condiţii se reiau calculele, adoptînd construcţia cu nervuri amplasate pe latura mare a flanşei. La numai două nervuri (z_n=2), se constată că tensiunea scade la σ= 337,054 MPa, valoare care verifică condiţia de rezistenţă a îmbinării. Tensiunea-limită în îmbinare, σ_{SFC}, aşa cum s-a arătat în partea I a lucrării, se determină cu relaţia $\sigma_{SFC} = 2,5\ \sigma_{ac}$. Pentru nervură se obţin dimensiunile h_n=76 mm, s_n=8 mm, l_n=264 mm, mărimi nestandardizate, cu excepţia grosimii de tablă pentru nervură, s_n, care se alege din STAS 437-87.

În cazul modelului 2, condiţia de rezistenţă este verificată. Pentru modelul 3 se constată că $\sigma > \sigma_{SFC}$, iar $\sigma_Q < \sigma_\theta$, situaţie în care, ca şi la modelul 1, se prevăd nervuri pe latura mare.

Program de calcul

Se prezintă în continuare cîteva elemente ale programului de calcul elaborat la catedra Utilaj tehnologic-chimic din Institutul Politehnic-Bucureşti, pe baza algoritmului prezentat în partea I a lucrării [1].

Programul este întocmit în limbaj FORTRAN, cu introducerea datelor structurate pe blocurile din organigramă, iar rezultatele sînt scrise în aceeaşi manieră, dînd posibilitatea evaluării eventualelor modificări ale datelor de intrare. La capătul IF-urilor şi buclelor DO se fac referiri la modificările care se impun la o reluare a programului.

Tabelul 5

REZULTATELE CALCULULUI PENTRU CELE TREI MODELE DE FLANŞE DREPTUNGHIULARE CONSIDERATE

Nr. crt.	Mărimea calculată	U.M.	Relaţia de calcul	Model 1			Model 2	Model3	Observaţii
				fără nervuri	cu o nervură	cu două nervuri			
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	n	-	$n = b_f/h_f$		1,78		2	3,5294	pentru n = 2; $\eta_3 = 0,229$
2	J_k	mm^4	$J_k = \eta_3 . n . h_{f4}$		$1.693394 . 10^6$		370979,99	85485,91	n = 3,52; $\eta_3 = 0,290$
3	D	N.mm	$D = \frac{E_c s^3}{12(1-\mu^2)}$		$1.1721.10^9$		$1,8315.10^7$	$4.1538.10^6$	n = 1,78; $\eta_3 = 0,232$
4	K		$K = \frac{E_c s^2}{4(1-\mu^2)b3 .0,0625}$	0,133186	1.065438	8,5239	0.407	$4,71379.10^{-2}$	K - creşte cu numărul de nervuri
5	G	N/mm^2	$G = \frac{E_c}{2(1+\mu)}$		$7,6923.10^4$		$7,6923.10^4$	$8,0769.10^4$	
6	A_1		$A_1 = \frac{E_c s^2 \sqrt[4]{3s^3}}{6(1-\mu^2)\sqrt{4b^3}}$	$2.706.10^6$	$4,551.10^6$	$7.653.10^6$	$1.581.10^5$	$3,031.10^4$	A_1 - creşte cu numărul de nervuri prevăzute
7	A_s	mm^2	$A_s = \frac{\pi d s^2}{4}$		448.627		225	153.938	A_s - se calculează cu diametrul minim d_s
8	A_2		$A_2 = \frac{A_1 . b^2}{G . J_k}$	99.999	42.044	17.677	1,9947	3.4777	A_2 - scade cînd se prevăd nervuri
9	λ		$\lambda = \sqrt{A_2}$	9.999	6.4841	4.2	1.4123	1.8648	λ - scade cînd se prevăd nervuri
10	λ_s	mm^2/N	$\lambda_s = \frac{l_s . t'}{E_s . A_s}$		$7.2554.10^{-5}$		$1.2195.10^{-4}$	$1.3177.10^{-4}$	
11	λ_g	mm^2/N	$\lambda_g = \frac{h_g}{E_g b_g}$		$6.25.10^{-5}$		$7.5.10^{-5}$	6.10^{-5}	

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	ω		$\omega = h\sqrt[4]{\frac{K}{4D}}$	0.71568	1.2036	2.02425	2.59	2.9922	
13	c		pentru $\omega \leq 2$ $c = \frac{1}{\lambda}(1+\frac{e^{\lambda}-1}{e^{\lambda}-e^{-\lambda}}e^{\lambda/2}+\frac{1-e^{-\lambda}}{e^{\lambda}-e^{-\lambda}}e^{\lambda/2})$	$9,867.10^{-3}$	$21,92.10^{-3}$	$43,010.10^{-3}$			c - se calculează cu relaţii diferite în funcţie de valoarea lui ω
			pentru $\omega > 2$ $c = \frac{1}{8}[1-\frac{A_2}{16}(\pi-\frac{4}{3})]$				0,0968208	0,0758697	
14	λ_f	mm^2/N	$\lambda_f = \frac{2(1+\mu).c.e_s^{g2}.b^2}{E_f.J_k}$	$6,8996.10^{-4}$	$3,8319.10^{-4}$	$1,8797.10^{-4}$	$1,0992.10^{-3}$	$8,3643.10^{-3}$	valoarea λ_f scade cînd se prevăd nervuri
15	Δ_t	mm	$\Delta_t = 2h_f[\alpha_f(t_f-t_o)-\alpha_s(t_s-t_o)]$		0,0144		$7,2.10^{-3}$	0	
16	Δ_g	mm	$\Delta_g = \frac{\lambda_g.a.b.p}{2(a+b)}$	$12,415.10^{-3}$	$11,153.10^{-3}$	$9,268.10^{-3}$	$2,25.10^{-3}$	$0,91879.10^{-3}$	Δ_g şi Δ_f scad cînd se prevăd nervuri
17	Δ_f	mm	$\Delta_f = (h.h_f + a.b\frac{b_f-2e_g}{a+b}\frac{\lambda_f.p}{2e_{sg}})$	0,28098	0,15018	0,06937	0,07145	0,28724	
18	P_{so}	N/mm	$P_{so} = b_g.\sqrt{q_{min}.q_{max}}$		1106,3453		450*	187,5**	* valoare aleasă după [2] **valoare realizată experimental pe model [3]
19	P'_s	N/mm	$P'_s = \frac{\Delta_t+\Delta_g-\Delta_f}{\lambda_s+\lambda_g+2\lambda_f}$	-167,766	-138,261	-89,438	-47,833	-16,921	P'_s scade cu numărul de nervuri prevăzute
20	P_{s1}	N/mm	$P_{s1} = P_{so} + P_{s\lambda}$	938,570	968,084	1016,907	402,167	170,578	
21	P''_s	N/mm	$P''_s = \frac{\Delta_t+\Delta_g}{\lambda_s+\lambda_g}$	198,553	189,183	175,252	47,980	4,791	
22	P_{s2}	N/mm	$P_{s2} = P_{so} + P''_s$	1304,899	1295,528	1281,597	497,98	192,291	
23	F_{g1}	N/mm	$F_{g1} = P_{s1} - \frac{a.b.p}{2(a+b)}$	739,931	789,632	868,610	372,167	155,761	forţa pe garnitură creşte la construcţia cu nervuri

continuare tabelul 5

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
24	F_{g2}	N/mm	$F_{g2} = P_{s2} \frac{a \cdot b \cdot p}{2(a+b)}$	1106.251	1117.076	1133.200	467.980	176,975	
25	$P_{s,med}$	N/mm	$P_{s,med} = 0{,}5(P_{s1} + P_{s2})$	1121,739	1131,806	1149,252	450,073	181,434	
26	$F_{g,med}$	N/mm	$F_{g,med} = 0{,}5(F_{g1} + F_{g2})$	923,091	953,354	1000,95	420,073	166,118	
27	N	N/mm	$N = \frac{a \cdot b \cdot p}{2(a+b)}$	198,648	178,451	148,296	30,00	15,316	
28	Q	N/mm	$Q = \frac{h \cdot p}{2}$	248	248	248	45	41	
29	M_1	Nmm/mm	$M_1 = P_{smed}\, e_s + F_{gmed}\, e_g + N\frac{b_f}{2} + Q\frac{h_f}{2}$	57653,34	57757,98	58019,24	14477,20	6156,/7	momentul de răsucire M_1 al flanşei creşte la construcţia cu nervuri
30	σ_s	MPa	$\sigma_s = \frac{P_{s2} \cdot t'}{A_s}$	203.556	202.143	199,960	177.059	149,210	$\sigma_s < \sigma_{as}$ în toate cazurile; se constată că σ_s scade la construcţia cu nervuri
31	q	MPa	$q = \frac{F_{g1}}{b_g}$	30,830	32,901	36,192	18,608	6,210	cu excepţia modelului 3 etanşeitatea asamblării este verificată: $q_{min} < q < q_{max}$
32	θ_{fo}	rad	$\theta_{fo} = \frac{\lambda_f \cdot P_{so}}{e_{sg}}$	0.01754	$9.7458.10^{-3}$	$4.7807.10^{-3}$	0,01648	0,05059	În cazurile 1 şi 2 se verifică rigiditatea asamblărilor cu flanşe $\theta_{f\,max} = \theta_f < \theta_{flim} = 2^o$
33	θ_f	rad	$\theta_f = \frac{\lambda_f \cdot M_1}{e_{sg2}}$	0.02102	0.01169	$5.7635.10^{-3}$	0.01768	0.05358	Pentru modelul 3 încercat experimental rotaţia flanşei depăşeşte rotaţia limită
34	W_k	mm^3	$Wk = \frac{b_f \cdot h_{f2}}{\eta_2}$		38571.428		13267.813	4762.427	
35	τ	MPa	$\tau = \frac{E_f \cdot J_k \cdot \theta_{fmax}}{1.3 \cdot b \cdot W_k}$	64.71	76.014	70.97	126.70	174.564	τ – creşte relativ puţin cu numărul de nervuri

continuare tabelul 5

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	σ	MPa	$\sigma = \frac{Q}{s} + \frac{\omega\, Ec\, s\, \theta_{fmax}}{0{,}91\ h}$	432,60	405,424	337,054	3 35,516	548,258	σ se compară cu $\sigma_{SFC} = 2{,}5\ \sigma_{ac} = 385$ MPa: - pentru modelul 1 relaţia se verifică atunci cînd se introduc două nervuri pe latura mare a flanşei; - pentru modelul 2, $\sigma < \sigma_{SFC}$; - în cazul modelului 3, σ este mai mare decît $\Sigma_{SFC} = 530$ MPa $\sigma_{lim} = \frac{\sigma_{af}}{k\sigma} = \frac{154}{2{,}6} = 61{,}6$MPa
37	$h_{n,min}$	mm	$h_{n,min} = \sqrt{\frac{6M1}{\sigma_{lim}}}$	-	75	75,17	-	-	
38	$h_{n,max}$	mm	$h_{n,max} = b_f$	-	80	80	-	-	
39	h_n	mm	$h_n = h_{n,min}$	-	75	76	-	-	
40	$S_{n,min}$	mm	$S_{n,min} = \frac{h_n}{10}$	-	7,5	7,6	-	-	
41	S_n	mm	$S_n = S_{n,min}$	-	8	8	-	-	
42	l_n	mm	$l_n = 1.41\sqrt{s(a+b+2b_g)}$	-	337	264	-	-	

Tabelul 6

COMPARAŢIE ÎNTRE VALORILE ROTAŢIEI FLANŞEI, OBŢINUTE PRIN CALCUL, CU RELAŢIILE DIN LUCRAREA [1] ŞI VALORILE REZULTATE EXPERIMENTAL [3]

Rotaţia flanşei dreptunghiulare (model 3)		
Faza	Valori calculate	Valori determinate experimental
Montaj	2° 54'	1° 45'
Exploatare	3° 5'	2° 15'

Concluzii

Din aplicarea metodei prezentate se constată, în primul rînd, că tensiunile care apar în elementele componente ale asamblării cu flanşă dreptunghiulară au valori mari, deşi presiunea la care au fost calculate a avut valori destul de reduse. Este vorba de tensiunea care apare în şuruburi în timpul exploatării (σ_S) şi de tensiunea din îmbinarea dintre flanşă şi peretele recipientului paralelipipedic (σ), zonă în care se admite (local) solicitarea materialului peste tensiunea admisibilă ($\sigma_{aparent} \leq 3\sigma_a$) şi anume, se compară σ calculat cu $\sigma_{SFC}=2,5\,\sigma_{ac}$

Adoptarea construcţiei cu nervuri determină creşterea forţelor din şuruburi, a forţelor care acţionează asupra garniturii şi a momentului de răsucire a flanşei. În acelaşi timp, creşte rigiditatea construcţiei, deci scade unghiul de răsucire a flanşei.

De exemplu, în cazul flanşei modelului 1, unghiul de răsucire la construcţia fără nervuri este $\theta_{fmax}= 1^{o}12'$, iar la construcţia cu două nervuri, $\theta_{fmax} = 0^{o}20'$. Această micşorare a unghiului de răsucire maxim determină scăderea tensiunii σ de la valoarea 432,6 MP_a> $>\sigma_{SFC}$ la valoarea 337,054 $MP_a < \theta_{SFC}$.

În ceea ce priveşte modificarea tensiunii de forfecare τ din talerul flanşei, aceasta creşte, însă destul de puţin, de la 64,71 la 70,17 MP_a.

Referitor la modificarea valorii forţelor din asamblare, se constată o creştere a forţelor pe garnitură F_{g1}, F_{g2} şi a forţei medii pe garnitură, F_{gmed}, ceea ce înseamnă că, adoptînd construcţia de flanşă dreptunghiulară cu nervuri, etanşeitatea asamblării va fi verificată.

În concluzie, utilizarea nervurilor de rigidizare măreşte rigiditatea flanşei, micşorează rotaţia acesteia, şi, ca urmare, se îmbunătăţesc condiţiile de etanşare.

Programul de calcul permite determinarea numărului necesar de nervuri, amplasarea lor fiind echidistantă. Lungimea nervurilor s-a determinat din condiţia atenuării efectului discontinuităţilor de structură, pînă la "vîrful" nervurii.

Toate cele prezentate au ca efect posibilitatea optimizării construcţiei flanşelor dreptunghiul re, cu consecinţa reducerii grosimilor necesare pentru flanşe (şi chiar pentru corp) şi a adoptării unui număr necesar de nervuri.

Bibliografie

1.JINESCU,V.V., PĂUNESCU,M., TACĂ,C. şi ŞTEFĂNESCU,M., Rev.Chim.(Bucureşti), 42, nr.4-5, 1991, p. 241.
2.PERŢEV,L.P. şi MARCENCO,P.S., Himicescoe i neftianoe maşinostroenie, nr.10, 1987, p.17.
3.TACĂ,C. şi PĂUNESCU,M., Rev.Chim.(Bucureşti), 41, nr.7-8, 1990, p.629.

Intrat în redacţie: 21.V.1990

OVIDIU GEORGESCU
MARIA STOICA
SIMION DRĂGAN
MIRCEA IONETE

Aspecte privind coroziunea la instalaţia de epurare biologică a apelor fenolice

C.Z.:620.193:628.543

The corrosion evolution along the process flow stream in the phenolic waters biological treatment unit is presented. The corrosion tests were based on the gravimetric method, the exibited specimens being macro- and microscopically studied. The corrosion rate of carbon steel ranges 0.04 - 0.8 g/sq.m.h and the surface area shows local pointed and tubercular corrosion forms. The brass specimens show the dezincing phenomenon, while the austenitic stainless steel ones show no corrosion trace

Описано развитие явлений коррозии вдоль технологического потока в установке по биоло гической очистке фенольных вод. Тестирование коррозии проводилось гравиметрическим методом, причём пробы обследовались микроскопически и макропически. С корость коррозии углеродистой стали лежит в области 0,04 - 0,8 *г/м*^{2} *час и на повреxности наблюдаются местные формы коррозии в виде точек и пятен. Латунные пробы проявлают явление потерь цинка, а для нержавеющих аустенитных сталей феномены коррозии не хаблюдалиць.*

Apele uzate provenite din procesele de obţinere a fenolului şi derivaţilor săi generează fenomene de coroziune şi depunere atît în instalaţiile de unde provin (fenol, acetonă, *o-s*-butilfenol, izopropilbenzen, nonilfenol, rampa de încărcare), cît şi în instalaţia de defenolare biologică. Acestea se datoresc atît acţiunii contaminanţilor chimici din compoziţia apei, cît şi agenţilor biologici folosiţi pentru degradarea biochimică a fenolului, în urma căreia rezultă metaboliţi corosivi. De asemenea, masa microbiană aderă la suprafaţa metalului şi produce o sărăcire în oxigen a mediului, astfel încît ia naştere un curent electric între zonele mai aerate (catod) şi cele mai puţin aerate (anod), iar prin acţiune enzimatică este posibilă reţinerea hidrogenului [1–3]. Coroziunea este accentuată pe suprafeţele metalice şi de abrazivitatea particulelor de argile şi SiO_2 înglobate în flocoanele de nămol [6].

Date experimentale şi discutarea lor

Testele de coroziune au fost efectuate în instalaţia industrială, a cărei schemă de principiu este prezentată în figura 1. Epruvetele de coroziune s-au montat în diferite puncte ale instalaţiei, urmărindu-se evoluţia fenomenelor de coroziune de-a lungul fluxului tehnologic. Aprecierile cantitative s-au făcut exprimînd viteza de coroziune prin indice gravimetric (K^-g,g/m^{2}h) şi de penetraţie (P, mm/an), iar aprecierile calitative, prin observaţii macroscopice şi microscopice.

Prezenţa în compoziţia apei brute a unor cantităţi de fenol, sulfaţi, oxigen, izopropilbenzen, hidroperoxid de izopropilbenzen, *o-s*-butilfenol, dimetilfenilcarbinol şi a altor substanţe organice, chiar de ordinul a p.p.m. (tabelul 1), conferă acesteia caracter agresiv. Fenolul are caracter slab acid, fiind mai slab decît acidul carbo-nic, hidrogenul sulfurat sau acizii organici carboxilici. Sulfaţii din apă sînt reduşi de bacteriile *Desulfovibrio desulfuricans* la sulfuri pe baza hidrogenului provenind din polarizarea catodică [3,4]. Ionii feroşi reacţionează, pe de o parte, cu ionii sulfhidrici HS^-, iar pe de altă parte, cu ionii de hidroxil OH^-. Sulfura de fier formată are caracter catodic faţă de oţel, ceea ce conduce la agravarea procesului de coroziune, iar hidroxidul feros $Fe(OH)_2$, uşor oxidat, formează o masă gelatinoasă brună, care se depune şi nu protejează echipamentele tehnologice.

După 1 800 ore de imersie în căminele de recepţie (*1*, fig.*1*), oţelul carbon are viteză mare de coroziune, 0,78 - 0,88 mm/an, valori care îl încadrează în grupa metalelor nerezistente la coroziune, conform STAS 6855 (tabelul 2).

Pe suprafaţa epruvetelor au fost depuneri abun-

Dr.ing.OVIDIU GEORGESCU şi subing.MARIA STOICA, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică, Secţia Brazi.
Dr.ing.SIMION DRĂGAN şi subing.MIRCEA IONETE, Combinatul Petrochimic-Brazi.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A APELOR UZATE CARE INTRĂ ÎN INSTALAŢIA DE DEFENOLARE BIOLOGICĂ

Nr crt		U.M.	VALOARE		
			medie	max.	min.
1	Fenol	mg/dm^3	4480	15 460	1 630
2	Acetona	g/dm^3	1,18	3,43	0
3	CCO cr	mg/dm^3	14 840	42 880	6550
4	Sulfati	mg/dm^3	450	800	100

Tabelul 2

VITEZA DE COROZIUNE A EPRUVETELOR TESTATE ÎN APA UZATĂ CARE INTRĂ ÎN INSTALAŢIA DE DEFENOLARE BIOLOGICĂ (τ = 75 zile/1800h)

Materialul testat	Viteza de coroziune		Observatii
	$\bar{kg}$, g/m^2h	P, mm/an	
Otel carbon	0,710	0,788	depuneri mari de culoare maron roscat tuberculi aderenti
	0,800	0,888	
Alama R	0,214	0,237	depuneri fine neaderente
	0,234	0,260	
W1 4541	0,0008	0,00088	fara depuneri

dente de culoare maron-roşcat deschis, formate din oxizi de fier, sub care a fost un strat subţire de culoare neagră, de sulfură de fier. Aceste depuneri aderente pe metal, neomogene, creează elemente locale de concentraţie, avînd ca efect apariţia coroziunii sub formă de puncte şi pete, unele dintre ele fiind pronunţate.

Alama are viteza de coroziune de 3 - 4 ori mai mică decît oţelul carbon, iar pe suprafaţa epruvetelor, deşi stratul de depuneri a fost subţire şi neaderent, a apărut procesul de dezincare în puncte. Oţelul inoxidabil austenitic W 1.4541 are viteza de coroziune foarte mică, iar pe suprafaţa epruvetelor nu s-au format şi nu au aderat depuneri.

Apa fenolică brută din căminele de recepţie, diluată cu apă de hidrant sau apă defenolată, se omogenizează în bazinele de omogenizare (*2*, fig.1). Epruvetele testate în apa din bazinele de omogenizare au vitezele de coroziune mai mici decît cele din apa din căminele de recepţie, dar valorile se menţin încă mari pentru oţel carbon (tabelul 3). Forma de coroziune este locală sub formă de puncte şi pete.

Alama are viteza de coroziune cu un ordin de mărime mai mic decît în apa brută, observîndu-se totuşi acelaşi fenomen de dezincare. Oţelul inoxidabil austenitic W1.4541 se prezintă foarte bine, fără forme de coroziune.

Apa uzată cu conţinut de fenol, bine omogenizată, este dirijată în bazinele de oxidare a fenolului (*3* şi *4*, fig.1), prevăzute cu aeratoare mecanice tip Degremont şi Kessener, reacţia de oxidoreducere enzimatică avînd loc în prezenţa aerului şi a nămolului activ. Nămolul

Tabelul 3

VITEZA DE COROZIUNE A EPRUVETELOR TESTATE ÎN APA DIN BAZINUL DE OMOGENIZARE (τ = 75 zile/1800h)

Materialul testat	Viteza de coroziune		Observatii
	$\bar{kg}$, g/m^2h	P, mm/an	
Otel carbon	0,242	0,268	depuneri maron roscat aderente in strat mai subtire decit in cuva de alimentare
	0,280	0,311	
	0,419	0,465	
Alama R	0,0141	0,0156	depuneri organice in cantitate mai mica decit la otel carbon si mai mare decit la otel inoxidabil
	0,0241	0,0267	
	0,051	0,056	
W1 4541	0,0009	0,001	depuneri neaderente si neuniforme
	0,0013	0,0014	
	0,0016	0,0017	

Tabelul 4

VITEZA DE COROZIUNE A EPRUVETELOR TESTATE ÎN BAZINELE DE OXIDARE (τ = 75 zile/1800h)

Locul de montare epruvete	Materialul testat	Viteza de coroziune	
		$\bar{kg}$, g/m^2h	P, mm/an
Treapta I oxidare	Otel carbon	0,122	0,135
		0,203	0,225
		0,156	0,173
		0,160	0,177
	W1 4541	0,0008	0,00088
		0,0010	0,0011
		0,0011	0,0012
Treapta II oxidare	Otel carbon	0,139	0,154
		0,200	0,222
		0,314	0,348
	W1 4541	0,0009	0,0010
		0,0010	0,0011

activ are în componenţa sa, în mod dominant, metazoare şi protozoare. Ca urmare, şocurile de fenol au influenţe negative asupra diviziunilor celulare, implicit asupra capacităţii reproductive a faunei bacteriene, respectiv a scăderii vertiginoase a mobilităţii nămolului activ [4], ceea ce favorizeaă atît procesul de formare a depunerilor, cît şi de coroziune.

Agresivitatea mediului se menţine la nivel ridicat pentru oţel carbon şi redus, pentru oţelul W1.4541 (tabelul 4).

Eşantioanele din oţel carbon testate în bazinul de oxidare treapta I au depuneri maron-roşcat în cantitate mai mare decît eşantioanele montate în bazinul de oxidare treapta a II-a, ca urmare a activităţii mai intense a bacteriilor. Conţinutul de oxigen este de 3,8 - 4,8 mg/l în treapta I şi de 1,2 - 2,5 mg/l în treapta a II-a. În

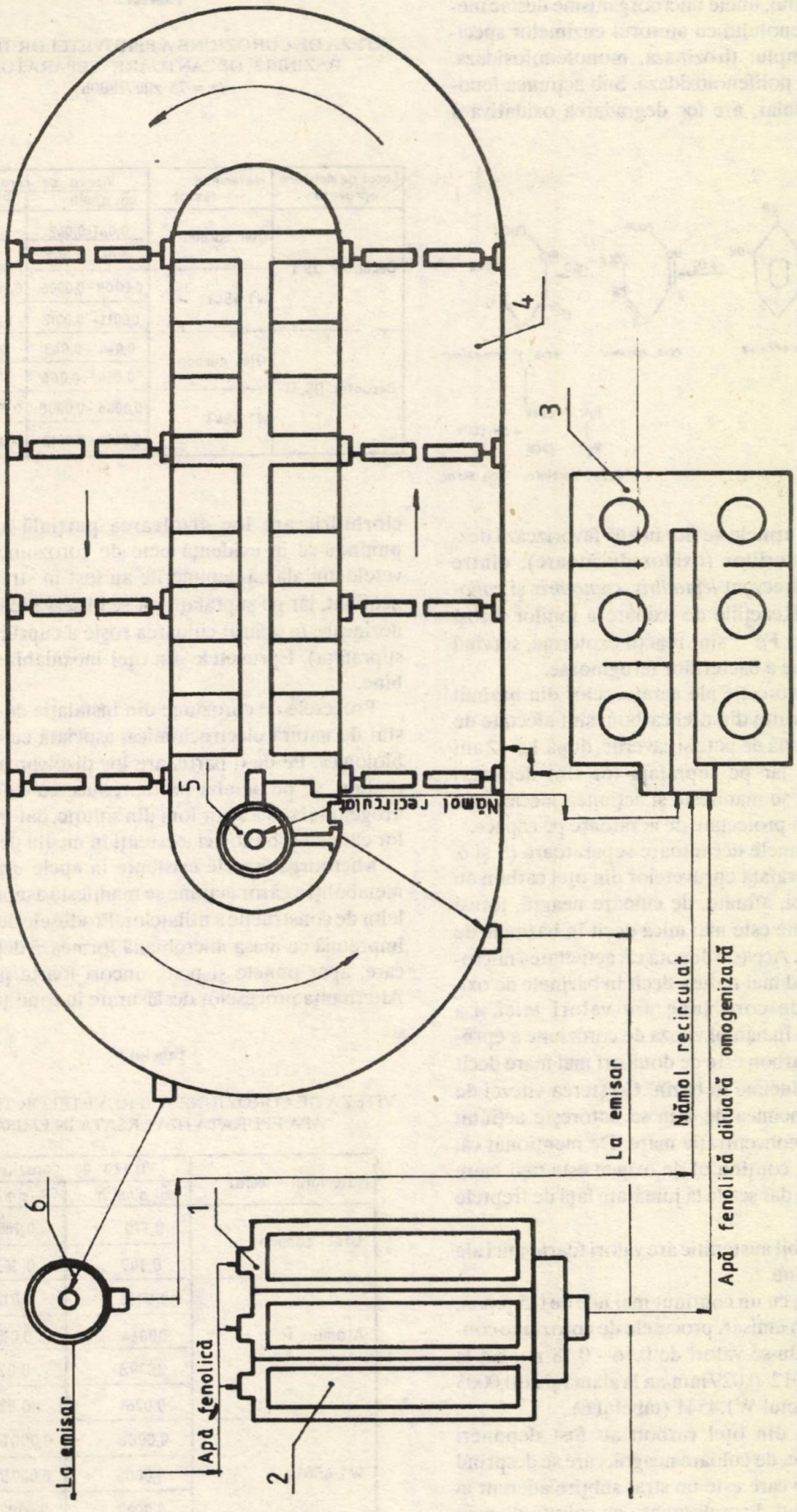
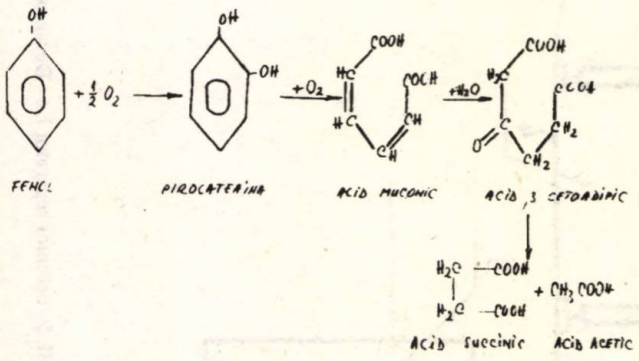


Fig.1. Schema de principiu a instalației de defenolare biologică.

1 - cămin de recepție apă fenolică brută; 2- bazin de omogenizare; 3 - bazin de oxidare treapta I; 4 - bazin de oxidare treapta II; 5 - decantor separator I; 6 - Decantor sepatrator II.

prezenţa oxigenului, unele microorganisme desfac inelul benzenic al fenolului cu ajutorul enzimelor specifice, ca, de exemplu: tirozinaza, monofenoloxidaza, lactaza, catalaza, polifenoloxidaza. Sub acţiunea fenolazei la nivel celular, are loc degradarea oxidativă a fenolului [5]:



De asemenea, urmele de fier în apă favorizează dezvoltarea ferobacteriilor (oxidoreducătoare), dintre care se întîlnesc frecvent *leptothrix, crenothrix* şi *galionella ferruginea.* Reacţiile de oxidare a ionilor feroşi Fe^{2+} la ioni ferici Fe^{3+} sînt reacţii exoterme, servind ca surse de energie a bacteriilor feruginoase.

Capacele de protecţie ale aeratoarelor din bazinul de oxidare, construite din oţel carbon, sînt afectate de coroziune sub formă de pete şi caverne, după 1,5 - 2 ani de funcţionare, iar pe suprafaţa lor sînt depuneri neuniforme. Aici se manifestă şi acţiunea mecanică a picăturilor de apă proiectate de aeratoare pe capace.

În apa din bazinele decantoare-separatoare (*5* şi *6,* fig.1), deşi pe suprafaţa epruvetelor din oţel carbon au fost depuneri moi, afînate, de culoare neagră, totuşi viteza de coroziune este mai mică decît în bazinele de aerare (tabelul 5). Aceasta denotă că, activitatea microorganismelor fiind mai redusă decît în bazinele de oxidare, indicele de coroziune are valori mici. La adîncimea de 4 m în nămol viteza de coroziune a epruvetelor din oţel carbon este de două ori mai mare decît în apă, la 2 m adîncime în bazin. Creşterea vitezei de coroziune la adîncimea de 4 m se datoreşte acţiunii metaboliţilor, în concentraţie mare. De menţionat că, la suprafaţa apei, conţinutul de oxigen este mai mare decît în adîncime, dar scade la jumătate faţă de treptele de aerare.

Oţelul inoxidabil austenitic are valori foarte mici ale vitezei de coroziune.

În apa epurată, cu un conţinut mai mic de 0,5 p.p.m. fenol, deversată în emisar, procesele de coroziune continuă, înregistrîndu-se valori de 0,16 - 0,18 mm/an la oţel carbon, de 0,012 -0,029 mm/an la alamă şi de 0,0005 - 0,0007 mm la oţelul W1.4541 (tabelul 6).

Pe epruvetele din oţel carbon au fost depuneri abundente, afînate, de culoare neagră, care se desprind relativ uşor şi sub care este un strat subţire aderent la suprafaţa metalului. Prin decapare cu soluţie de acid

Tabelul 5

VITEZA DE COROZIUNE A EPRUVETELOR TESTATE ÎN BAZINELE DECANTOARE - SEPARATOARE
(τ = 75 zile /1800h)

Locul de montare epruvete	Materialul testat	Viteza de coroziune	
		kg; g/m²h	P, mm /an
Decantor DS I	Otel carbon	0,041-0,042	0,045-0,046
		0,063-0,053	0,07 - 0,058
	W1 4541	0,0008-0,0006	0,00088 - 0,00060
		0,0011 - 0,0012	0,0012 - 0,0013
Decantor DS II	Otel carbon	0,044 - 0,043	0,048 - 0,047
		0,054 - 0,066	0,06 - 0,073
	W1 4541	0,0006 - 0,0008	0,00066 - 0,00088
		0,0008 - 0,0012	0,00088 - 0,0012

clorhidric are loc dizolvarea parţială a stratului, punîndu-se în evidenţă pete de coroziune. Pe epruvetele din alamă depunerile au fost în strat subţire şi neafînat, iar pe suprafaţa lor se observă fenomenul de dezincare (a apărut culoarea roşie a cuprului pe toată suprafaţa). Epruvetele din oţel inoxidabil se prezintă bine.

Procesele de coroziune din instalaţia de defenolare sînt de natură electrochimică, asociată cu coroziunea biologică. Pe de o parte, are loc dizolvarea anodică a oţelului şi, pe de altă parte, reducerea catodică a hidrogenului sau a altor ioni din soluţie, datorită factorilor chimici şi biologici existenţi în mediu de lucru.

Microorganismele existente în apele uzate produc metaboliţi a căror acţiune se manifestă asupra materialelor de construcţie a utilajelor. Produsele de coroziune împreună cu masa microbiană formează depozite, sub care, apar puncte şi pete, uneori foarte pronunţate. Alternanţa proceselor desfăşurate în condiţii aerobe şi

Tabelul 6

VITEZA DE COROZIUNE A EPRUVETELOR TESTATE ÎN APA EPURATĂ DEVERSATĂ ÎN EMISAR

Materialul testat	Viteza de coroziune	
	kg, g/m²h	P, mm/an
Otel carbon	0,170	0,188
	0,147	0,163
Alama R	0,0113	0,012
	0,0164	0,018
	0,0193	0,021
	0,0261	0,029
W1.4541	0,0006	0,00066
	0,0005	0,00055
	0,0007	0,00077

anaerobe conduce la accentuarea fenomenelor de coroziune.

Astfel, stratul de FeS, aderent la suprafaţa metalului, are acţiune protectoare în condiţii anaerobe, în schimb, în contact cu oxigenul, devine afînat şi accelerator al procesului de coroziune.

Concluzii

În urma cercetării efectuate se desprind următoarele:

1. Apa uzată din instalaţiile tehnologice, avînd constituenţi cu acţiune agresivă, îşi manifestă caracterul corosiv în timp.

2. Epruvetele din oţel carbon, testate în fazele instalaţiei de defenolare biologică, au valori ale vitezei de coroziune cuprinse între 0,04 şi 0,8 g/m^{2}h, iar pe suprafaţa lor au fost puse în evidenţă forme locale de coroziune în puncte şi pete.

3. Pe suprafaţa epruvetelor din oţel carbon au fost depuneri sub care au apărut fenomene de coroziune. La epruvetele din alamă se manifestă fenomenul de dezincare, iar la acelea din oţel inoxidabil austenitic nu au fost depuneri şi nici fenomene de coroziune.

Bibliografie

1. BOEHLER,A.R., Ochrona przed Korozja, Rok XXXII, nr.4, 1989, p.83.
2. GEORGESCU,O., STOICA,M şi DRĂGAN,S., Coroziune - Buletin de informare tehnico-documentară, OIDICh 1987, p.16.
3. CONSTANTINESCU,Ş., IONESCU,A. şi PREDA,G., "Coroziunea microbiologică şi combaterea ei". Ed.Tehnică, Bucureşti, 1972, p.63.
4. GEORGESCU,O., NICULAE,G. şi DRĂGAN,S., Rev.Chim., (Bucureşti), 29, nr.5, 1978, p.455.
5. BREBIAN,G., Revue de l'Institut Francais du Petrole, nr.6, 1967, p.1029.
6. DUMITRESCU,D. şi DRĂGAN,S., Colocviul de echipamente pentru epurarea apelor reziduale, Bucureşti, 1980.

Intrat în redacţie:19.VI.1990

BIO-INTERNATIONAL '92

În perioada 20-22 mai 1992, International Pharmaceutical Federation (FIP) organizează împreună cu: American Association of Pharmaceutical Sciences (AA PS), U.S.Food and Drug Administration (FDA) şi Health Protection Branch, Canada (HPB), o conferinţă privind studiile de biodisponibilitate, bioechivalenţă şi farmacocinetică, BIO-INTERNATIONAL '92.

Obiectivele conferinţei vor consta în discutarea unor rezultate "cheie" obţinute în domeniile biodisponibilităţii/bioechivalenţei.

Atenţia va fi concentrată, în special, asupra armonizării diferitelor puncte de vedere ale specialiştilor şi clinicienilor din cadrul academiei, laboratoarelor de control şi industriei. Ca şi în cazul celor invitaţi să-şi prezinte rezultatele studiilor şi a membrilor de pe listă, se va asigura participarea activă a tuturor celor care se vor înregistra, de exemplu, specialişti şi clinicieni din cadrul academiei, industriei şi agenţiilor de control/reglementare. În funcţie de răspuns, aranjamentele se pot face fie pentru comunicări orale scurte, în timpul discuţiei, fie pentru prezentări de postere.

Respectiva conferinţă va cuprinde şase sesiuni. Primele două sesiuni se vor referi la bioechivalenţa medicamentelor cu grad ridicat de instabilitate, iar a treia sesiune va cuprinde comunicări privind importanţa metaboliţilor în testarea bioechivalenţei. Obiectivul celei de a patra sesiuni va consta în prezentarea de rezultate privind determinarea efectelor materiilor prime alimentare asupra studiilor de bioechivalenţă. În cadrul sesiunii a cincea se vor prezenta alte rezultate importante ale studiilor efectuate. În ultima sesiune se va discuta poziţia expunerilor de pe listele prezentate în cadrul sesiunilor I-IV. Conferinţa va avea loc la Kurhaus Conference Center, conectat la Maritim Hotel, în Bad Hamburg, Germania.

MARIA MARIN

DUMITRU RADU STANCIU

Creşterea eficienţei comunicaţiilor prin vizualizare

The matter of internal communications has generated new promoting techniques of the internal communication exchage. The exposed method shows the free idea and message circulation between participants-grouped under various mentioned forms - by carrying out talks on the dwelt upon topic, based on the visualization technique using both communication means and certain specific organizing rules. "Idea", the key instrument of the method, is directed by moderators-persons having a special training in using instruments specific for working in cooperation groups. Thus, the managers are systematically helped in identifying the correct attitudes and in adopting an adequate policy.
The succes of this method is brought forth by the substantiation of the method by several Western Companies

Проблема внутренних коммуникаций вызвал появление новых технических средств для сообшения внутреннего обмена информацией. Описанниый метод свидетельствует о свободной циркуляции идей или сообщений между участниками, сгруппированными по различным упомянутым формам робот путём развёртывания дискуссий по затрагиваемо му предмету на основе техники визуализации с использованием как средств сообшения так и определённых специфических правил организации. "Идея" - ключевой инструмент метода, направляется модераторами - специально подготовленными для использования инструмен тов специфических при работе в сотрудничающих группах - лицами. Таким образом мэнеджер ы получают систематически помошь при идентификации правильного поведения и принятии правильной политики Успехи этого метода очевидны, т.к. она введена многими западными компаниями.

Una dintre cele mai importante probleme cu care se confruntă administraţiile marilor companii este problema comunicaţiilor interne. Barierele ierarhice împiedică circulaţia ideilor atît spre, cît şi de la conducători.

Ce anume provoacă, de exemplu, ineficienţa unei zile de muncă?. Răspunsurile managerilor converg către cauze asemănătoare: şedinţele sînt prea frecvente, prea lungi şi, de cele mai multe ori, nesatisfăcătoare. În cazul relaţiilor interdepartamentale, problema comunicaţiei devine şi mai complexă.

Deci, nu este surprinzător că mai multe companii vest-germane şi-au încercat şansele cu o nouă şi ingenioasă tehnică de promovare a schimbului intern de informaţii. Tehnica a fost dezvoltată de o mică firmă germană de consulting - Metaplan.

Ing.DUMITRU RADU STANCIU, Institutul Politehnic-Bucureşti, Facultatea de Energetică - Catedra de Management Industrial

Esenţa metodei Metaplan constă în libera circulaţie a ideilor sau mesajelor între toţi participanţii, spre deosebire de întîlnirile convenţionale (şedinţe, simpozioane, conferinţe), în care un număr redus de persoane ia cuvîntul, alţi cîţiva participă la discuţii, iar cea mai mare parte rămîne pasivă.

Ideea principală de la care porneşte această metodă este ca fiecare participant la o întîlnire să-şi poată exprima opinia sa fără a incomoda pe ceilalţi. Pentru aceasta se întrebuinţează două tehnici de lucru specifice:

1- alternanţa lucrului în plen cu formaţiile mici de lucru, ilustrată în figura 1, existînd mai multe forme funcţionale şi anume:
- lucru individual;
- mini-grupuri (2 persoane);
- grupuri mici (3-5 persoane);
- plen;

2- utilizarea listei de probleme, care împarte tema principală pusă în discuţie în subteme, ce trebuie for-

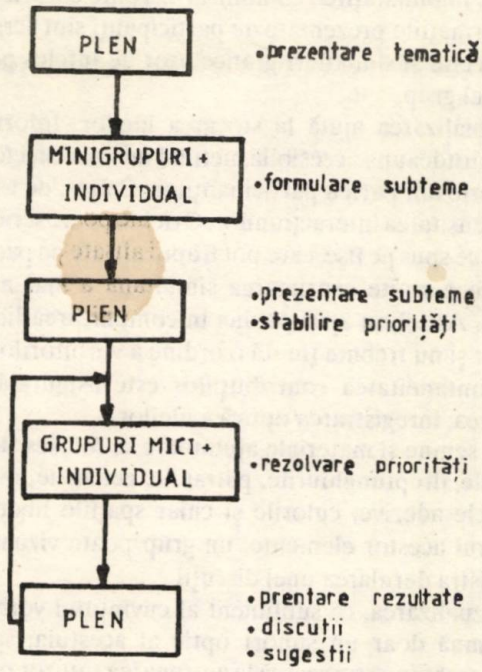


Fig.1. Tehnica de alternare plen-formaţii.

mulate de către membrii grupului.

Fiecare dintre cele patru forme de lucru menţionate necesită un fond de timp minim, proporţional cu mărirea grupului, care trebuie precizat, împreună cu sarcinile concrete, înainte de începerea lucrului.

Forma individuală de lucru este utilizată atunci cînd trebuie formulate concluzii şi recomandări în urma unor întîlniri. Timpul alocat pentru lucrul individual este de 10-20 min.

Pentru formularea listei de probleme, care poate fi abordată pe baza unei tematici date, se utilizează *minigrupurile,* care au avantajul că înţelegerea dintre cei doi membrii poate apărea cu un efort minim din partea lor. Timpul pentru lucru în perechi este de 10-20 min, rezultatele putînd fi prezentate în plen, în 1-2 min.

Un *grup mic* poate lucra împreună 30-60 min. Aceste intervale pot fi repetate de cîte ori este nevoie. În această formă de lucru trebuie prevenită apariţia "şefilor", care ar face colaborarea deosebit de dificilă şi ar inhiba abilitatea inventivă a unora dintre componenţii grupului. Oricum, fiecare trebuie să fie convins că o problemă oarecare nu poate fi rezolvată complet, chiar şi după o oră de lucru, decît dacă este foarte simplă.

Feedback-ul, care apare necesar după o oră de lucru în grupuri mici, indică stadiul în care s-a ajuns şi discuţiile care au avut loc în grup privitoare la problema dezbătută.

Derularea discuţiilor purtată în grupuri poate fi urmărită pe trei liste. Întrebările la care trebuie să se răspundă continuu sînt:

- Ce s-a realizat pînă în prezent ?
- Unde ne situăm în soluţionarea problemei ?
- Ce mai trebuie făcut ?

Cu ajutorul acestor liste, denumite "stocuri optice", membrii unui grup pot observa realizările lor şi ce a mai rămas nerezolvat, fiind conştienţi, în acelaşi timp, că nu pot fi rezolvate toate problemele ridicate.

Bineînţeles, o bună vizualizare a prezentării subiectului abordat permite celorlalţi să-şi definească rapid punctele de vedere şi să facă recomandări care să ajute grupul în continuarea lucrului, utilizînd discuţiile scrise (lucru individual).

Ca regulă principală se poate aprecia că munca de fond, de detaliu, aparţine grupurilor mici şi foarte mici, iar analizele critice, brainstorming-ul şi alte forme de colectare a ideilor sînt apanajul grupurilor mari (plen). În ceea ce priveşte utilizarea listei de probleme se poate sublinia ca cerinţă primordială formularea fiecărei teme, nu sub formă de fraze (de exemplu: Creşterea productivităţii muncii), ci sub formă de întrebări (de exemplu: "Cum putem creşte productivitatea lucrătorilor ?"). O întrebare va forţa întotdeauna grupul să devină activ şi dispus să răspundă solicitărilor.

Priorităţile din cadrul listei de probleme se stabilesc printr-o tehnică specială de votare (utilizînd vizualizarea), prin care sînt marcate problemele, pe care membrii grupului le consideră mai importante. În urma adiţionării punctelor întrunite de fiecare problemă se stabilesc cele 4-5 care vor fi dezvoltate.

Fiecare subtemă (elaborată în minigrupuri) trebuie prezentată plenului. Se vor evita discuţiile, eliminîndu-se astfel tendinţele de rezolvare a unor probleme care s-ar putea dovedi neimportante pentru acest stadiu de soluţionare a temei. Sînt permise doar întrebările de clarificare pentru ca tema să fie înţeleasă de toţi.

Elaborarea listei de probleme constituie primul pas în procesul de rezolvare a temei date, la sfîrşitul şedinţei fiind clar ce probleme au fost soluţionate şi cîte au rămas în suspensie.

Există posibilitatea să apară noi aspecte în procesul de soluţionare a subtemelor enunţate în plen, ceea ce ar putea complexa unele persoane care doresc o rezolvare rapidă a temei şi luarea unei decizii imediate, neglijînd astfel unele chestiuni pe care le consideră incidentale, dar de fapt neprivind problemele în ansamblul lor. Modul acesta de abordare nu poate fi decis decît de întregul grup, urmărindu-se ca persoanele respective să se adapteze la metoda de lucru stabilită.

Instrumentele de lucru ale metodei Metaplan, după cum se poate observa, constau, pe de o parte, din mijloace de comunicare utilizate de grupuri în căutarea ideilor şi soluţionarea problemelor, pentru dezvoltarea opiniilor, pentru formularea obiectivelor, a recomandărilor şi a planurilor de acţiune, iar pe de altă parte, din anumite reguli de organizare care introduc cooperarea între grupuri în luarea deciziilor.

Deci, se porneşte întotdeauna de la idei. Ce este o idee ? În accepţiunea celor de la Metaplan, *ideea* este un concept cu o arie foarte largă de cuprindere, un concept general, care constituie primul acord într-un grup. Prin interpretarea individuală a ideilor se ajunge la un concept superior - "*maxima*", care conduce la primele controverse în cadrul grupului.

Următorul pas constă în elaborarea *liniilor directoare*, care trebuie să decrie deja obiectivul final, fiind necesare pentru realizarea planului de acţiune. Se trece apoi la aprofundarea liniilor directoare, astfel încît să nu apară dificultăţi de comunicare care să întîrzie finalizarea, acţiunea concretizîndu-se în formularea de *instrucţiuni şi comenzi* pentru ducerea la îndeplinire a planului.

Desigur, în realitate nu este posibilă o ierarhizare liniară, ci trebuie să se considere că între aceşti paşi există întotdeauna legături de feedback.

Apar evidente trei faze ale procesului de cooperare:

- căutarea ideilor şi transformarea lor în maxime (faza strategică);
- formularea maximelor şi transformarea în linii directoare (faza de planificare);
- divizarea liniilor directoare şi formularea, specificarea paşilor de acţiune.

Planul strategic va fi rezultatul primei faze, în timp ce planul detaliat de acţiune va fi întotdeauna rezultatul ultimei faze.

Aplicarea efectivă a metodei este făcută de "moderatori" - persoane special pregătite, care lucrează cu aceste noi mijloace de comunicare în şi între grupuri. Modelatorul este "catalizatorul" în procesul de învăţare şi luare a deciziilor unui grup. El trebuie să ştie să utilizeze instrumentele metodei, astfel încît opinia fiecărui participant să devină transparentă şi accesibilă, să ofere reguli pentru orice situaţie apărută, să provoace discuţii pentru a aplana stările conflictuale latente, să stimuleze şi să canalizeze energia creatoare a grupului, să ajute pe fiecare participant să se integreze în procesul de lucru, să creeze o atmosferă plăcută pentru a înlesni relaţii favorabile conlucrării între participanţi, să se abţină de a-şi atribui rolul de conducător pentru ca grupul să înveţe să se conducă singur. Cu alte cuvinte, modelatorul ajută la îmbunătăţirea înţelegerii şi aprecierii reciproce, obiectivele lui fiind de a alimenta grupul cu mijloace potrivite de comunicare la momentul oportun, astfel încît acesta să fie capabil să rezolve problemele mai eficient.

Această tehnică dă rezultate doar dacă membrii grupului pot să-şi vizualizeze munca lor sub formă de scenarii de prezentare sau interacţiuni şi stăpînesc regulile discuţiei scrise, care permit comunicarea între mai multe persoane fără a se incomoda reciproc.

Vizualizarea este un supliment la cuvîntul scris care foloseşte diferite semne, utilizat la discuţiile din cadrul grupurilor de 3-20 de persoane. Semnele sînt folosite pentru îmbunătăţirea comunicării. Toate contribuţiile şi informaţiile prezentate de participanţi sînt scrise cu litere clare şi simboluri grafice uşor de înţeles pentru întregul grup.

Vizualizarea ajută la stocarea ideilor. Informaţia este întotdeauna accesibilă, nefiind necesar un efort de memorie din partea participanţilor. Creşte, de asemenea, densitatea interacţiunilor. Oricine poate scrie ceea ce are de spus pe fişe, care pot fi apoi afişate pe panouri, fapt ce permite exprimarea simultană a mai multor opinii. Astfel nu apar piedici în comunicarea liberă a ideilor şi nu trebuie ţinută o ordine a vorbitorilor.

Spontaneitatea contribuţiilor este asigurată prin stocarea, înregistrarea optică a ideilor.

Ca semne şi materiale ajutătoare se folosesc liniile, săgeţile, dreptunghiurile, pătratele, cercurile, ovalele, bulinele adezive, culorile şi chiar spaţiile libere. Cu ajutorul acestor elemente, un grup poate vizualiza şi înregistra derularea unei discuţii.

Vizualizarea, ca supliment al cuvîntului vorbit, nu înseamnă doar un suport optic al acestuia; spaţiile goale trebuie să servească la antrenarea tuturor participanţilor la discuţii.

Toate aceste tehnici de organizare şi comunicare utilizate de metoda Metaplan sînt instrumente specifice lucrului în grupuri de cooperare. Această metodă suplimentează munca în sistemele ierarhice convenţionale şi îmbunătăţeşte posibilităţile individuale de exprimare.

Metoda a fost aplicată cu succes în mai multe companii vest-germane şi din alte ţări occidentale (Siemens, Stinnes, Krupp, Kraftwerk Union, Hapag-Lloyd, Hoechst), fapt relevat şi prin înfiinţarea pe lîngă unele dintre ele a unor centre permanente de aplicare a metodei Metaplan.

La noi în ţară, popularizarea acestei metode a început în aprilie 1991, prin iniţierea unor cursuri de pregătire a moderatorilor de către specialişti de la firma Herberts, în cadrul Institutelor Politehnice de la Bucureşti şi Timişoara.

Bibliografie

1. SCHNELLE,W. şi STOLTZ,I., "Interactional Learning", Quickborn, 1977.
2. SCHNELLE,E., "The Metaplan-Method. Communication Tools for Planning and Learning Groups", Quickborn, 1979.

Intrat în redacţie:9.VII.1991

MIHAIL FLORESCU

Preocupări academice pentru valorificarea resurselor naturale ale României în domeniul chimiei

Încă de la începutul existenţei sale, Academia Română a avut preocupări atît în ceea ce priveşte promovarea ştiinţei, cît şi valorificarea resurselor naturale ale ţării. Printre aceste preocupări o atenţie specială s-a dat valorificării pe cale chimică a acestor resurse.

Chiar din primii ani de existenţă a Academiei Române, unul dintre eminenţii fondatori, ilustrul om politic şi istoric Mihail Kogălniceanu, în cuvîntarea ţinută cu ocazia semnării documentului "Convenţiunea comercială din 1875 cu Austro-Ungaria", pleda pentru dezvoltarea agriculturii şi realizarea unei industrii în România şi arăta că: "Dacă este o ţară care poate ieftin fabrica materiale tinctoriale şi chimice, aceasta este negreşit România. Nu voi cita decît imensele noastre bogăţii de sare, care pot să îndestuleze universul întreg. Nu voi cita decît acei munţi înalţi de fărîmituri d sare din care se pot face ieftin sute de kilograme de felurite acide". [1]

Se poate cita şi savantul G.G.Longinescu, membru al Academiei Române, care, parafrazîndu-l pe poetul Dimitrie Bolintineanu, scria la 16 iunie 1922 că: "Viitor de aur chimia noastră are în România Mare". [2]

Această concepţie de dezvoltare a economiei româneşti arată că, de la mijlocul secolului al XIX-lea, au pătruns şi în ţara noastră descoperirile primei revoluţii industriale, care în ultima sa fază a impulsionat prelucrarea chimică a resurselor naturale.

O sinteză a fost prezentată la Sesiunea ştiinţifică consacrată aniversării a 125 de ani de la înfiinţarea Academici Române, din 17-19 septembrie 1991.

Din prima generaţie de oameni de ş iinţă din chimie, membri ai Academiei Române, amintim profesorii universitari Nicolae Teclu, Petru Poni, Constantin Istrati, iluştri savanţi cunoscuţi şi apreciaţi în lume pentru lucrările lor teoretice.

Nicolae Teclu a fost profesor de chimie generală şi analitică la Academia Comercială din Viena(1880). În discursul de recepţie la Academie din 2 iulie 1878, Nicolae Teclu a expus comunicarea "Despre relaţiunile dintre chimia organică şi anorganică", prin care combătea teoria vitalistă ce mai supravieţuia după celebra sinteză a ureei a lui Wöhler, din 1828. El sublinia importanţa chimiei ca ştiinţă, dar în acelaşi timp remarca: "chimia este şi mai mult, ea e mama industriei şi, într-o ţară ca aceasta, cu resurse atît de bogate, trebuie să fie un focular pentru ridicarea bunei stări materiale, printr-o activitate cît mai extinsă industrială" [3]. În lucrarea "Figuri de chimişti români", academicianul Cristofor I. Simionescu şi Magda Petroveanu consideră că N.Teclu a fost "primul chimist român care se îndeletniceşte consecvent cu cercetarea ştiinţifică şi de la care rămîn lucrări devenite azi clasice".

Cercetările originale în problema combustiei gazelor şi studiul flăcării au stat la baza realizării becului de gaz "Teclu" utilizat şi azi în laboratoarele de chimie din toată lumea. De asemenea, a cercetat procesul de inversiune a flăcării şi a analizat amestecurile de gaze explozibile, cercetări ştiinţifice care au stat la baza metodelor şi aparatelor de previziune a exploziilor din minele de cărbuni. A studiat tehnologia de fabricare a hîrtiei, elaborînd metode de analiză destinate să îmbunătăţească calitatea hîrtiei fabricate în ţară, una dintre puţinele industrii existente pe atunci la noi. Prin lucrările sale ştiinţifice şi tehnice N.Teclu a bătătorit "o potecă pe care generaţiile viitoare au lărgit-o şi transformat-o în drumul ascendent al ştiinţei noastre chimice" [4].

În ultimul pătrar al secolului al XIX-lea s-a dezlănţuit în lumea chimiştilor şi fizicienilor o vehementă polemică în jurul teoriei atomice. Lucrările din termodinamică şi îndeosebi teoria cinetică a gazelor, a savantului austriac Ludwing Boltzman, confirmau valabilitatea principiilor din teoria atomică. Erau numeroşi adversari ai teoriei atomice printre oamenii de ştiinţă de mare autoritate. Mach, în Austria, Oswald, în Germania, Duhem, în Franţa, au atacat vehement poziţia lui Boltzman. Mach scrie: "Dacă credinţa în existenţa atomilor este atît de importantă pentru tine, eu renunţ la modul fizicist de gîndire, eu nu doresc să fiu un fizician real" [5]. E. Brode arată că "Boltzman n-a încetat nici o dată să sublinieze valoarea imensă a modelelor atomistice în teoria cinetică şi în mecanica statistică" [5]. Polemica s-a terminat cu o mare tragedie: sinuciderea lui Boltzman în 1906. Cercetările lui Jean Perrin au dus la triumful teoriei atomice, prin

Ing. MIHAIL FLORESCU, membru corespondent al Academiei Române

publicarea, în 1913, a lucrării "Les atomes".

Doi mari chimişti români au participat activ în acea perioadă la polemica dintre atomişti şi antiatomişti, Petru Poni şi Constantin Istrati.

Profesorul Petru Poni, întemeietorul la Iaşi al primei şcoli de chimie din ţara noastră, tipăreşte în 1885 "Cursul de chimie elementară fundat pe teoria atomică". Petru Poni defineşte poziţia sa atomistă astfel: "Aceste părticele din care sînt compuse moleculele corpurilor şi care nu pot fi separate decît prin mijloace chimice se numesc atomi. Toate combinaţiile se efectuează între atomii lor" [6].

Cercetările ştiinţifice, ca şi experimentările realizate în laboratoarele organizate de el la Universitatea din Iaşi erau strîns legate de grija de a le utiliza în valorificarea chimică a resurselor naturale ale ţării. În 1878 înaintează un raport către Ministerul Instrucţiunii Publice, în care scrie: "Nu ştim care este natura şi valoarea productelor minerale ale solului nostru, nici calitatea reală a produselor noastre agricole, nici condiţiile ştiinţifice ale agriculturii noastre. Nu cunoaştem apele noastre minerale, într-un cuvînt nimic din cele ce formează baza avuţiei noastre naţionale". [7] Petru Poni a răspuns la această problemă cu importante cercetări de valorificare a resurselor. Concepţia sa cu privire la rolul cercetării ştiinţifice a expus-o în lucrarea "Cercetări asupra mineralelor din masivul cristalin din Broşteni" publicată în 1882 în Analele Academiei Române: "Studiul acestor minerale, precum şi al rocilor în care se găsesc, prezintă, pe lîngă importanţa lor ştiinţifică, pe care o au în general asemenea cercetări, şi un interes cu totul practic. În adevăr, parte din aceste minerale conţin mai multe metale utile, precum aramă, fier, mangan; cunoscînd natura lor, condiţiile în care se găsesc în sînul pămîntului, am putea spera ca ele să fie cîndva extrase şi să servească astfel, prin înfiinţarea industriilor metalurgice, la mărirea avuţiei noastre naţionale". [8] Petru Poni a studiat 80 de minerale din ţara noastră, un loc aparte constituindu-l sarea gemă.

Deosebit de apreciate au fost studiile în legătură cu compoziţia chimică a petrolurilor din Moldova. Studiile: "Cercetări asupra compoziţiei chimice a petrolurilor române", au fost publicate în Analele Academiei Române, în 1900 şi 1902. La o sărbătorire a lui Petru Poni, Constantin Istrati aprecia: "Studiul petrolului te-a înscris pe veci în istoria ştiinţei române". Iar Hurmuzescu declara: "Prin lucrările dumneavoastră aţi dus faima ţării noastre peste hotare, făcînd astfel ca şi România să ia parte cu succes la progresarea ştiinţei". Cea mai înaltă apreciere a activităţii ştiinţifice a lui Petru Poni a fost alegerea ca preşedinte al Academiei Române în perioada 1898 - 1901 şi, a doua oară, în perioada 1916 - 1920.

Constantin Istrati a desfăşurat o vastă activitate multilaterală şi anume: în domeniul ştiinţei, în chimie şi medicină, în învăţămîntul superior, în domeniul social şi politic, în istorie şi literatură. A fost organizator şi întemeietor al şcolii de chimie organică din Bucureşti, organizator al mişcării ştiinţifice din ţara noastră, om de litere, om politic, de stat, preşedinte al Academiei Române în perioada 1913-1916. Cu o activitate atît de multilaterală, el a consacrat bună parte din timpul său chimiei. Ca om de ştiinţă a îmbinat cercetările teoretice cu cele aplicative [9].

Constantin Istrati în cartea sa "Cursul elementar de chimie", publicată în 1891, scria: "atomul este prin urmare cea mai mică parte de materie a cărei existenţă ne este impusă prin rezultatele studiilor fizice şi chimice" [10]. După ce Thomson a descoperit electronul în 1895, Istrati scria în articolul "Unitatea materiei": "atomul încetează a mai fi insecabil, imuabil şi etern" [11]. Valoarea ştiinţifică a acestui principiu este cu atît mai importantă cu cît a fost enunţat imediat după descoperirea primei particule subatomice şi s-a generalizat odată cu triumful teoriei atomice, prin publicarea lucrării lui Jean Perrin (1913). Cursul de chimie al lui Istrati a fost tradus în limba franceză şi folosit ca manual în liceele franceze. Savantul francez Alfons Berget scria despre cursul de chimie: "Istrati a expus cu talent indiscutabil de profesor principiile fundamentale ale teoriei atomice. Chimia organică e tratată cu mînă de maestru; competenţa particulară a autorului se citeşte la fiecare pas..."[12]. Jules Lemoine, profesor la Liceul Condorcet din Paris, scria lui Istrati la 28 ianuarie 1892: "Am citit tratatul cu multă atenţie şi pot să spun că, din punctul de vedere al ordinii şi al claritătii nu avem ceva asemănător în Franţa" [12].

După Congresul de la Geneva, din 1882, care a pus bazele ştiinţifice şi raţionale în domeniul nomenclaturii în chimia organică, C.Istrati publică în 1896 lucrarea "Etude sur la nomenclature de la chimie organique". Baza nouă a nomenclaturii din chimia organică concepută de C. Istrati a fost tratarea unitară a nomenclaturii şi clasificării corpurilor organice. În ediţia publicată în 1913 de Editura Academiei Române, Istrati prezintă:"Studiu relativ la o nomenclatură generală în chimie organică bazată pe o clasificare raţională a acestei părţi din chimie" [14]. Lucrarea a fost apreciată drept cea mai bună în materie în epoca respectivă şi a deschis căile pentru noi studii şi perfecţionări ale nomenclatorului produselor chimice. Numeroase au fost lucrările elaborate de Constantin Istrati în domeniul chimiei aplicative. A descoperit o clasă nouă de coloranţi (1887), care sub numele de francene a intrat în practica chimică universală. A elaborat numeroase studii de valorificare a petrolului, a sării, a chihlimbarului şi a ozocheritei.

Eminentul savant Emil Racoviţă a apreciat activitatea lui Istrati astfel: " cu toate că a dat probe atît de vădite de dragoste pentru ştiinţa pură, el nu este adeptul ştiinţei pentru ştiinţă, ci al ştiinţei pentru om. Imediat ce face o descoperire de ştiinţă pură sau stăpîneşte o chestiune teoretică, le caută aplicaţie, se căzneşte să scoată din ele un folos pentru omenire şi de îndată ce a întrezărit acest folos se pune pe lucru ca

să-l realizeze" [14].

Unul dintre cei mai apropiaţi colabotatori ai lui C.Istrati a fost Lazăr Edeleanu, mai întîi ca asistent şi apoi ca şef de lucrări. În articolul "Chimia petrolului românesc" (1900), Edeleanu aprecia că: "Deja există oarecari observaţii care justifică în mod serios ca petrolul nostru să devină un izvor colosal de bogăţie pentru ţară, transformînd derivate de valoare, hidrocarburile, care azi se ard sau se vînd la un preţ derizoriu" [15]. În "Cercetările ştiinţifice în industria petrolului" (1901), dezvoltă ideea legăturilor dintre ştiinţă şi industrie [15]. Edeleanu e elaborat primele tehnologii din lume în domeniul petrochimiei [16]. Procedeul de rafinare a gazului lampant cu bioxid de sulf lichid, elaborat în 1908, este, după opt decenii, utilizat în lume în zeci de instalaţii. În 1910, înregistrează brevetul "Un procedeu de fabricaţiune aromatică", care este primul procedeu de extracţie a hidrocarburilor aromatice din produsele petrolifere. Edeleanu a înregistrat 212 brevete privind rafinarea produselor petroliere şi tehnologiile petrochimice. C.D. Neniţescu apreciază astfel activitatea lui Edeleanu, pe care l-a cunoscut personal: "Dotat cu o viziune limpede a posibilităţilor tehnologice, bazat pe cunoştinţe teoretice temeinice, Edeleanu nu s-a mulţumit cu aplicarea metodelor cunoscute la vremea sa, ci a întreprins cercetări de o suprinzătoare originalitate" [17].

Cercetările pentru valorificarea chimică a resurselor noastre naturale, iniţiate de P.Poni şi C.Istrati, au fost continuate de P. Bogdan, N.Costăchescu, C.V. Gheorghiu, R. Cernătescu.

G.G. Longinescu are merite deosebite în perfecţionarea metodelor de analiză gravimetrică în chimie, iar Ş. Minovici obţine importante rezultate în chimia organică şi în biologie. În 1919, el înfiinţează la Bucureşti Societatea de Chimie din România. La Şcoala de chimie de la Cluj îşi desfăşoară activitatea Gh. Spacu, A. Ostrogovici, D. Rădulescu şi I. Tănăsescu. La Timişoara s-au distins acad. I. Murgulescu, acad. C. Drăgulescu, în domeniul chimiei anorganice, şi J. Reichel, în sinteza coloranţilor [18]. Profesorul P. Bogdan predă în 1906 primul curs de chimie fizică din ţara noastră, iar în 1926 se înfiinţează prima catedră de chimie fizică la Universitatea din Iaşi, după care s-au înfiinţat catedrele conduse de D. Rădulescu, la Cluj, şi Em. Angelescu, la Bucureşti. Chimia teoretică îşi lărgeşte astfel preocupările în strînsă legătură cu aplicarea metodelor de analiză fizică în chimie, punînd în acelaşi timp bazele temeinice ale calculelor tehnice în elaborarea proceselor tehnologice [18].

În 1912, profesorul N.Dănăilă (1878 - 1952) pune bazele Institutului de Chimie Industrială pe lîngă Facultatea de Ştiinţe din Bucureşti. În afara rolului de pregătire a inginerilor chimişti pentru industria chimică, care îşi lărgea sfera valorificării resurselor naturale ale ţării s-au realizat cercetări fundamentale şi s-au elaborat tehnologii pentru industria petrolului, cărbunilor, anorganică şi organică, în general.

Preocupările privind valorificarea resurselor naturale încep să se manifeste după cel de-al doilea război mondial. Pe lîngă Academie au luat fiinţă un număr important de institute de cercetări chimice, fapt ce a contribuit nemijlocit şi la ridicarea nivelului cercetărilor cu caracter aplicativ.

Totodată, s-au înfiinţat institute de cercetare aplicativă şi proiectare, dependente de industria chimică [20].

La organizarea pe scară largă a cercetărilor ştiinţifice şi tehnologice, un preţios aport l-au avut numeroşi membri ai Academiei, printre care: C.D.Neniţescu, Gh.Spacu, Em.Anghelescu, T.Ionescu, Gh.Suciu, I.Murgulescu precum şi cei care din fericire continuă activitatea şi în ziua de azi, Cr.Simionescu,P.Spacu, Ecaterina Ciorănescu-Neniţescu, A.Balaban, V.Sahini.

Într-o conferinţă ţinută în 1952, "Cercetarea tehnico-ştiinţifică în cadrul întreprinderilor chimice", C.D.Neniţescu caracteriza această cercetare în modul următor: "Cercetarea tehnică porneşte de la rezultatele cercetării fundamentale, pe care ea încearcă să le folosească pentru scopul imediat propus. În timp ce caracterul esenţial al cercetării fundamentale este cunoaşterea, caracterul distinctiv al cercetării tehnice este realizarea" [21].

Într-un articol publicat în 1969, "Orientarea cercetării chimice în ţara noastră", C.D.Neniţescu fundamentează concepţia modernă în acest domeniu hotărîtor pentru dezvoltare. El arată: "Chimia are un rol mult mai mare în societatea modernă decît este în general cunoscut marelui public" [21].

C.D.Neniţescu arată în articolul citat mai sus: "Ştiinţa aplicată nu poate fi cultivată independent de ştiinţa fundamentală. Între ele există infinite legături invizibile. Îmbinarea cercetării aplicative cu cea fundamentală nu îngrădeşte activitatea celei din urmă. Conştiinţa rolului social al ştiinţei influenţează însă profund orientarea viitoare a cercetării care generează ştiinţa, cele două forme principale de cercetare, cea fundamentală şi cea aplicativă, formează un tot indivizibil şi dezvoltarea uneia fără alta este de neconceput. Cele două forme de cercetarea se comportă ca vase comunicante. Nu poate fi atins un nivel înalt într-unul din compartimente, dacă el este scăzut în celălalt" [22]. Consecvent acestor principii, pe lîngă laborioase cercetări teoretice din chimia organică, cu contribuţii de înaltă valoare ştiinţifică apreciere în ţară şi în lumea întreagă, C.D.Neniţescu a desfăşurat vaste cercetări tehnologice, care au avut o mare contribuţie la realizarea industriei organice şi petrochimice.

Această idee a fost enunţată în ultimii ani de oameni de ştiinţă din chimie din ţările dezvoltate. Profesorul de chimie Ourisson, de la Universitatea din Strasbourg, a publicat un articol în octombrie 1990 sub titlul "Sans la chimie-rien ne va!" în care sublinia: "... Chimia în douăzeci de ani a dobîndit o specificitate printre ştiinţe: << a devenit o componentă cotidiană a vieţii sociale

contemporane >> prin intervenţia sa permanentă în habitatul nostru, alimentaţia noastră, îmbrăcămintea noastră, sănătatea noastră, igiena noastră, mijloacele noastre de transport, suporturile noastre de comunicaţie, slujbe şi economie, chimia a devenit aceea dintre ştiinţele noastre care duce cel mai direct greutatea temerilor noastre milenare: ozon şi CFC, PCB şi dioxină, nitraţi şi fosfaţi, NO_x şi CO_2, LSD şi antioxidanţi, hidrocarburi cancerigene şi *p*H-ul ploilor; în ultimii douăzeci de ani vocabularul chimic al cetăţeanului s-a îmbogăţit pentru a-l nelinişti şi nu pentru a-l convinge că, dacă îi merge mai bine este în special şi mai ales datorită chimiei" [23].

Un aport important la dezvoltarea industriei anorganice l-a avut prof. Gheorghe Spacu care a insistat pentru valorificarea rezervelor uriaşe de sare existente în ţara noastră, pe această bază, s-a dezvoltat o puternică industrie de produse clorosodice. Rezultatele sînt convingătoare: producţia de sodă calcinată a crescut de la 23 000 t în 1938 la 895 000 t în 1986, de sodă caustică, de la 1 200 t la 846 000 t din care electrolitică de la 4 000 t la 613 000 t iar de clor de la 3 000 t la 450 000 t. Gh. Spacu, împreună cu un grup de ingineri, a elaborat, un nou procedeu de fabricare a acidului sulfuric din ghips (din care există rezerve importante în ţara noastră).

Cu ocazia sărbătoririi centenarului Universităţii din Bucureşti, la 14 octombrie 1964, prilej cu care s-a dezvelit şi bustul lui Gh.Spacu, acad. I.Murgulescu declara: "În această marmură rece ne străduim să ocrotim memoria, imaginea şi pilda marelui dascăl, marelui om de ştiinţă şi patriot, Gh.Spacu. Este cinstirea unei vieţi de muncă în care a fost creiată o nepieritoare operă ştiinţifică" [24].

O activitate laborioasă a desfăşurat acad. Emilian Bratu, mulţi ani şeful secţiei de chimie a Academiei, care a pus bazele ingineriei chimice în ţara noastră. Cercetările ştiinţifice întreprinse de E.Bratu au avut drept scop elaborarea tehnologiilor şi utilajului chimic pentru realizarea instalaţiilor din marea industrie chimică: "Spre acest scop, încheie discursul de recepţie la Academie în 1974, calea sigură este să se recurgă din ce în ce mai mult la ştiinţa şi tehnica avansată: la chimie şi chimie fizică, la tehnologie şi inginerie chimică" [25]. În acelaşi discurs, sublinia faptul că: "La chimie se recurge pentru valorificarea resurselor naturale şi pentru înlocuirea materialelor deficitare".

Chimizarea îşi afirmă utilitatea în toate sectoarele economice se spune acum: "Chimia catalizează economia". Aş parafraza această splendidă metaforă prin: "acolo unde nu merge chimia, nu merge nici economia" [25].

Chimia macromoleculară din ţara noastră este obiectul unor cercetări ştiinţifice şi tehnologice sub conducerea academicianului Cristofor I. Simionescu, care se desfăşoară atît în cadrul Facultăţii de Chimie de la Institutul Politehnic "Gheorghi Asachi" din Iaşi, cît şi în cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" de pe lîngă filiala Academiei Române din Iaşi. Rezultate importante, originale, au fost obţinute în chimia polimerilor naturali, prin valorificarea superioară a lemnului pentru producţia de celuloză şi hîrtie, cu gradul cel mai înalt de eficienţă economică în valorificarea acestor resurse naturale. De un sfert de veac apare la Iaşi revista internaţională "Cellulose Chemistry and technology - International Journal for physics, chemistry and technology of cellulose and lignin", editată de Academia Română, sub conducerea editorială a acad. Cr.I.Simionescu, cu o largă participare internaţională.

Un domeniu nou îl constituie cercetările de reproducţie a biopolimerilor. La Iaşi se efectuează cercetări cu importante rezultate pentru terapeutica medicală şi industria farmaceutică, dar şi pentru cunoaştarea proceselor biochimice din această uzină chimică miniaturizată care este celula [26]. În domeniul polimerilor sintetici, cercetările poliacetilenelor reprezintă un domeniu de mare perspectivă pentru semiconductori în microelectronică şi pentru materiale compozite destinate industriilor aeronautică şi aerospaţiale [27].

Un alt domeniu de cercetare îl constituie o disciplină nouă."Mecanochimia, definită ca ştiinţa transformărilor reciproce ale energiilor mecanică şi chimică, reprezintă un nou domeniu care deschide largi perspective chimiei macromoleculare" [28].

În realizarea cercetării ştiinţifice, acad. Cr.I.Simionescu arată: "se simte nevoia unui fundament teoretic cuprinzător", care să permită interpretarea ştiinţifică, cantitativă a fenomenelor chimice. A devenit obligatorie o mai mare apropiere de fizică şi matematică, cultivarea cu mai mult curaj a interdisciplinarităţii, care vor determina inversiunea etapelor înregistrate astăzi în cercetarea chimică. Orice experimentare va fi precedată de o explorare pur teoretică, spre a obţine indicaţii cît mai precise asupra reactivităţii, mecanismului celui mai adecvat, spre a evita transformările inutile, consumul de substanţe, energie umană şi timp [28]. Aceasta echivalează cu faptul că cercetarea fundamentală trebuie să preceadă orice cercetare tehnologică, că este necesar să se elimine "efectele negative ale ignorării domeniilor de graniţă impulsionînd inter şi pluridisciplinaritatea în cercetarea ştiinţifică" [28]. Chimia are o poziţie mediană în structura materiei între microstructuri ale particulelor, care fac obiectul de studiu al fizicii particulelor, şi biomacromolecule, care fac obiectul de studiu al biochimiei şi biologiei moleculare, ceea ce obligă la cercetări interdisciplinare. Matematica şi informatica o obligă la cercetări multidisciplinare.

Un domeniu deosebit de important pentru viaţa oamenilor a fost cercetat de la începutul anilor 1950-1960 de acad. Ecaterina Ciorănescu-Neniţescu. Este trecerea producţiei de medicamente pe baza unor sinteze organice, dintre cele mai complexe, care au lărgit mult spectrul medicamentelor folosite în terapeutica modernă.

În lucrarea "Medicamente de sinteză" (1958) se subliniază faptul că, "Progresele realizate în problema medicamentului nu ar fi fost însă posibile fără colaborarea strînsă cu alte ramuri ale ştiinţei, cum sînt: farmacologia, biochimia, fiziologia, chimia fizică şi altele". Pe această bază a urmat o dezvoltare rapidă a producţiei de medicamente de sinteză în ţara noastră [29].

Revoluţia ştiinţifico-tehnică, care s-a desfăşurat de la începutul secolului al XX-lea şi s-a manifestat pe întreaga perioadă în zilele noastre, a determinat extinderea cercetării ştiinţifice într-un ritm accelerat. În aceste condiţii a crescut neîntrerupt rolul chimiei fizice, în primul rînd în chimie, dar şi în toate celelalte ramuri ale ştiinţei şi tehnologiei. După cel de-al doilea război mondial, această influenţă a devenit hotărîtoare. În ţara noastră, Academia şi învăţămîntul superior au avut un rol determinant. În acest cadru s-a remarcat activitatea neobosită, de aproape o jumătate de secol, a academicianului Ilie Murgulescu, atît în învăţămîntul superior, cît şi în cercetarea chimică, dar şi în elaborarea tehnologiilor destinate valorificării resurselor naturale.

În monumentala operă ştiinţifică "Introducere în chimia fizică", apărută în IV / 7 volume, acad.I.Murgulescu remarca în prefaţa primului volum: "În ultimile decenii, chimia-fizică a făcut mari progrese şi a pătruns adînc în toate ramurile chimiei-în chimia anorganică şi organică, în tehnologiile şi ingineria chimică, în chimia proceselor metalurgice, în geo- şi biochimie-, ajutîndu-le să-şi ridice nivelul teoretic, să abordeze de pe poziţii mai sigure problemele propii şi să la dea soluţii mai exacte, mai rodnice" [31]. Institutul de Chimie-Fizică al Academiei Române, care a luat fiinţă în 1954 ca Centru de Chimie Fizică sub conducerea acad. I.Murgulescu, a desfăşurat o vastă activitate de cercetare ştiinţifică fundamentală şi aplicativă în domeniile: chimiei cuantice; chimiei fizice a combinaţiilor coordinative şi silicaţilor, cercetările urmărind "fundamentarea ştiinţifică a proceselor de obţinere a unor materiale oxidice şi silicatice cu proprietăţi utile"; termodinamicii chimice a fluidelor condensate; fenomenelor de transport în săruri şi metale topite; de asemenea, în domeniile moderne ale catalizei: cinetică chimică şi radiocinetică, chemosorbţie şi cataliză, elaborîndu-se un procedeu original, denumit <mecanotopochimie> pentru sinteza controlată a aluminelor-suport şi a unor catalizatori; procese de electrod şi electrochimie aplicată, metode prin care se urmăreşte "automatizarea şi controlul unor procese tehnologice"; coroziunea şi protecţia contra coroziunii, probleme care interesează în mod deosebit industria.

Noi domenii teoretice în chimie au apărut în a doua jumătate a secolului XX-lea şi anume: "chimia cuantică, care, după cum remarcă acad. I.Murgulescu, îşi propune să edifice o teorie a structurii şi reactivităţii chimice ţinînd seama de mişcarea electronilor din partenerii reacţiei chimice". Editura Academiei a tipărit în 1985, lucrarea: "Chimia cuantică în exemple şi aplicaţii", de acad. V.Sahini şi M.Hillebrand, care reflectă "interesul crescînd pentru tratarea teoretică aprofundată în chimie", după cum scriu autorii, atît a aplicării în chimie a principiului mecanicii cuantice, cît şi răspîndirii largi a utilizării calculatoarelor electronice [31].

Termodinamica chimică, care s-a format ca disciplină ştiinţifică pe baza principiilor din termodinamica clasică şi termodinamica proceselor ireversibile, este deosebit de utilă nu numai pentru cercetarea ştiinţifică, dar şi pentru tehnologii şi inginerie chimică. În prefaţa cărţii: "Termodinamica proceselor reversibile", elaborată de prof. Rodica Vîlcu şi Andrei Dobrescu, savantul belgian I.Prigogine, laureat al Premiului Nobel, remarcă: "Interesul nostru este orientat din ce în ce mai mult spre sisteme complexe, spre dinamica lor şi spre evoluţia lor temporală. În consecinţă, nu este de mirare că astăzi procesele ireversibile sînt în centrul interesului unei mari părţi a lumii ştiinţifice. Ideile de neliniaritate, instabilitate şi fluctuaţie difuzează într-o sferă largă a gîndirii ştiinţifice şi chiar sociale" [32].

O nouă disciplină ştiinţifică se conturează în momentul de faţă: ingineria moleculară. Într-un articol publicat în 1990: "Ingineria moleculară şi inteligenţa", acad. M.Drăgănescu, preşedinte al Academiei Române, prefigurează obiectul acestei discipline ştiinţifice astfel: "ingineria moleculară, bazată în parte pe tehnologiile de mai înainte (nanotehnologiile n.m), dar, mai ales, pe proprietăţi de autoorganizare ale ansamblurilor moleculare, desigur folosite în scopurile, de exemplu ale electronicii moleculare, subsidiar ingineria moleculară, va folosi ingineria proteinelor, bazată pe proiectarea secvenţelor de aminoacizi, care determină configuraţia finală a proteinei ca moleculă componentă a unui ansamblu molecular proiectat prin ingineria moleculară şi ingineria genetică, deşi uneori este posibilă şi sinteza chimică" [33]. Descoperirile recente în chimia supramoleculară a deschis noi posibilităţi de realizare prin inginerie moleculară a unor materiale noi cu calităţi a priori stabilite. Ştiinţa şi tehnica materialelor polimerice s-au dezvoltat vertiginos în ultimele decenii. În acest cadru, ştiinţa şi tehnica materialelor polimerice a cunoscut cea mai rapidă dezvoltare prin polimerii stereoregulaţi, aliajele şi compozitele polimerice, utilizate în domeniile tehnicilor avansate. Materiale importante au fost elaborate în institutele de chimie ale Academiei Române, ale Departamentului Industriei Chimice şi Petrochimice, în institutele de cercetări electrotehnice şi electronice, în Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor.

Tendinţa care se manifestă pentru sfîrşitul acestui mileniu şi viitorul mileniu constă în trecerea la realizarea unor produse ale chimiei fine, produse speciale de foarte mic tonaj, dar cu o largă utilizare în tehnicile avansate, cu un consum redus energetic şi de materii prime. Acestea nu se pot realiza decît printr-o temeinică cercetare fundamentală, care să stea la baza

cercetării tehnologice şi ingineriei chimice.

Cunoscutul savant german Werner Heisenberg, într-un discurs ţinut în 1963 cu subiectul "Sarcini şi probleme actuale în promovarea cercetării ştiinţifice în Germania", arată că: "Întreaga noastră viaţă depinde, fie că sîntem de acord, fie că nu, de ştiinţă, şi anume într-o măsură pe care înainte cu greu ne-am fi putut-o imagina" [34]. Aceasta este şi mai valabil acum, după trei decenii de uriaşe descoperiri în ştiinţă şi tehnologie. "Cercetarea ştiinţifică nu mai este ornamentul cultural al vieţii deşi ar putea fi şi aceasta-, ci reprezintă sămînţa din care mai tîrziu vor putea creşte bunăstarea economică, buna organizare a statului, sănătatea publică şi multe altele. W. Heisenberg recomandă să se ţină seama de "locul central pe care îl ocupă ştiinţa în lumea noastră" [34]. Revista franceză "Atomes" scria în 1969: "toată cercetarea contemporană este alcătuită dintr-un du-te-vino între concepţie şi aplicaţie, între teorie şi practică", iar "cercetarea liberă nu se poate sustrage, ca şi cercetarea orientată, criteriilor de utilitate socială în funcţie de care statul îşi fixează obiectivele" [35]. Aceasta nu numai că nu îngrădeşte cercetarea fundamentală, ci o stimulează, îi asigură baza tehnică, care s-a complicat atît de mult, pentru desfăşurarea şi verificarea cercetării, în special în microstructura materiei, şi macrostructura cosmică, care cer fonduri uriaşe. Dar aceasta, este valabil, pentru toate domeniile cercetării.

Cercetarea ştiinţifică, teoretică sau experimentală, este instrumentul prin care toate ramurile ştiinţei şi tehnicii îşi lărgesc sfera cunoaşterii, deschide posibilităţi pentru stăpînirea forţelor naturale dezlănţuite, stabileşte măsurile pentru păstrarea echilibrului ecologic şi al ecosistemelor naturale, stabileşte modul de utilizare raţională a resurselor naturale limitate.

A despărţi teoria de practică, cercetarea fundamentală de cea aplicativă, ar fi contrar învăţămintelor din istoria ştiinţei, şi tehnicii, care arată că s-au şters graniţele artificial create între aceste două preocupări ale cercetării moderne [35].

Cercetările avansate pentru prelucrarea resurselor naturale din ţara noastră, care, la nevoile de azi şi în viitor, se dovedesc limitate sau insuficiente pentru a realiza o economie modernă, ceea ce a determinat să se recurgă şi la importuri, cer mai mult ca oricînd o colaborare strînsă între ştiinţă, tehnică şi tehnologie.

Cercetările ştiinţifice şi tehnologice, din cauza complexităţii şi adîncirii valorificării, au căpătat un caracter pluri - şi multidisciplinar, în care sînt implicate fizica, mecanica şi termodinamica, chimia şi tehnologia chimică, ingineria chimică, chimia fizică, automatizarea, computerizarea, robotizarea şi informatica, cercetări economice şi demografice, protecţia mediului şi problemele umane. În programul de cercetare pînă în anul 2000, prezentat în acest an de Prezidiul Academiei Române, sînt cuprinse cele mai noi domenii din chimia modernă. Ştiinţa şi tehnica materialelor avansate, care cunosc o rapidă dezvoltare prin polimerii stereoregulaţi, aliajele şi compoziţiile polimerice, utilizate în domeniile tehnicilor avansate, sînt larg cuprinse în această tematică de cercetare. Descoperirile recente din chimia supramoleculară au deschis noi posibilităţi de realizare prin inginerie moleculară a unor materiale cu calităţi a priori stabilite; chimia cuantică şi chimia informatică au lărgit bazele teoretice ale cunoaşterii microstructurilor materialelor.

Aceste preocupări se pot realiza printr-o cercetare fundamentală care stă la baza tuturor cercetărilor avansate şi de inginerie chimică. Acum, spre sfîrşitul secolului al XX-lea nivelul tehnologic în industria chimică, ca de altfel în toate ramurile industriei moderne, a atins asemenea culmi încît nici un progres, atît în cercetarea avansată cît şi în ingineria chimică, nu este cu putinţă fără o cercetare fundamentală de nivel înalt. Între cercetarea avansată şi cercetarea fundamentală s-au stabilit legături indisolubile.

Numai în asemenea condiţii se va extinde cunoaşterea, se va raţionaliza folosirea resurselor naturale limitate, se va obţine protecţia mediului, se poate realiza o economie eficientă. Aceasta cere o implicare tot mai profundă a Academiei Române în viaţa socială.

Bibliografie

1. x x x Texte de literatură economică a României secolului XIX. I, Ed.Academiei, 1960, p.332.
2. ISTRATI, C.I. şi LONGINESCU, G.G. "Curs metodic de chimie şi mineralogie pentru licee şi şcoli speciale", Ed.Cartea Românească, 1922, p.272.
3. TECLU, N. "Relaţiile între chimia organică şi anorganică. Discurs de recepţiune la Academia Română", Analele Academiei Române, 1879.
4. SIMIONESCU, C. şi PETROVANU, M. "Figuri de chimişti români", Ed.Ştiinţifică, Bucureşti, 1964, p.26, 27, 59.
5. BRODA, E. "Patrulaterul intelectual Mach-Boltzman.Planck-Einstein", Organization Europeenne pour la Recherche Nucleaire Geneva, 1961.
6. PONI, P. "Cursul de chimie elementară fundată pe teoria atomică", Iaşi, 1895, p.5.
7. SIMIONESCU, C. şi CALISTRU, C., Rev.Chim. 4, nr.2, 1953, p.6.
8. PONI, P. "Cercetări asupra mineralelor din masivele cristaline de la Brosceni", Analele Academiei Române, seria II, V., 1889.
9. DRIMUŞ, I. şi GUERON, I., Rev.Chim., 8, nr.2, 1957, p.73.
10. ISTRATI, C., "Curs elementar de chimie", Ed.I.Bucureşti, 1891, p.7.
11. ISTRATI, C., Buletinul Societăţii de Ştiinţe Fizice, nr.5, Bucureşti, 1896, p.79.
12. JIANU, I. şi VASILIU, G., Dr. C.Istrati", Ed.Ştiinţifică, 1964, p.93, 98.
13. ISTRATI, C., Buletinul Societăţii de Ştiinţe Fizice, V, 1896, p.141.
14. EDELEANU, L., The Chemistry of Roumanian Petroleum Review, august, 1900.
15. EDELEANU, L., Monitorul intern al petrolurilor româneşti, nr.2, 1901, p.823.
16. DRIMUŞ, I. şi TACHE, C., Rev.Chim., 9, nr.2, 1958, p.61.
17. BENARI, S. şi BANCIU, S.A., "Lazăr Edeleanu", Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982, p.6.
18. PETROVANU, M. şi HERŞCOVICI, M., "Istoria chimiei", Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1967, p.188.
19. FLORESCU, M., Rev.Chim. 8, nr.4, 1957.
20. FLORESCU, M., Rev.Chim., 6, nr.12, 1955.
21. NENIŢESCU, C.D., Rev.Chim., 4, nr.2, 1953, p.1.

22. NENIŢESCU, C.D., Rev.Chim., 20, nr.8, 1969, p.465.
23. OURISSON, F., La Recherche, 21, 225, Octobre 1990, p.1169.
24. BANCIU, A.S., "Gheorghe Spacu", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1967.
25. BRATU, E., "Ingineria chimică", Ed. Academiei Republicii Socialiste România, 1976, p.3.
26. SIMIONESCU, C., FORDUZA, V., "Polimeri biocompatibili şi biologic activi", Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1980, p.16.
27. SIMIONESCU, C. şi OPREA, C., "Mecanochimia compuşilor macromoleculari", Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1967, p.11.
28. SIMIONESCU, C. şi GRIGORAŞ, M., "Poliacetilene", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987, p.3.
29. CIORĂNESCU, E., "Medicamente de sinteză", Ed. Tehnică,
30. MURGULESCU, I.G., "Legătura chimică, Atomi, Molecule, Introducere în chimia fizică", Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1976, p.5.
31. SAHINI, V.Em. şi HILLEBRAND, M., "Chimia cuantică în exemple şi aplicaţii", Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1985, p.5.
32. VÎLCU, R. şi DOBRESCU, A., "Termodinamica proceselor ireversibile", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, p.3.
33. DRĂGĂNESCU , M., "Ingineria moleculară şi inteligenţa", Contemporanul, 20 apr. 1990.
34. HEISENBERG, W., "Paşi peste graniţe", Colecţia Idei Contemporane, Ed. Politică, Bucureşti 1977, p.211.
35. FLORESCU, M., "Eficienţa economică a cercetării ştiinţifice, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1972, p.5.

Intrat în redacţie: 26.XI.1991.

recenzii

Die chemische industrie und ihre helfer, Ausgabe 1991/92. **Industria chimică şi furnizorii ei**. Ed.Industrieschau Verlagsgesellschaft mbH, Berliner Allee 8, ABC-Varlagshaus, 6100 Darmstadt, Ediţia Selka, 606 p. Preţ 61.50 DM.

Anuarul industriei germane-industria chimică şi furnizorii ei reprezintă o lucrare de informare rapidă despre producători/şi despre cei care comercializează produse chimice.

Catalogul este împărţit în mai multe secţiuni, după o ordine alfabetică şi anume:

G. Anunţuri şi oferte ale fabricanţilor de aparate şi utilaje pentru industria chimică.

H. Oglinda conjuncturală-un raport despre situaţia economică a industriei chimice germane, la stadiul din luna iulie 1991, elaborat de Societatea GfK-Nürenberg pentru investigarea consumului şi pieţii intitulat "Auspiciile chimiei pentru 7 ani de sărăcie". În raport se analizează situaţia conjuncturală a industriei chimice germane după unificarea cu RDG, insistîndu-se asupra principalelor coordonate ale implicării acestui sector în economia ţării.

I. Tehnici şi noutăţi-dezvoltare, procedee tehnice, domenii deosebite-industria chimică şi furnizorii ei. În această secţiune sînt prezentate unele aparate şi tehnici noi pentru industria chimică.

K. Livrăm industriei chimice-cuprinde lista alfabetică a domeniului de producţie a firmelor care livrează aparatură, instalaţii şi utilaje.

L. Lista cu anunţuri ale industriei chimice cu trimiteri la localităţile unde îşi au sediul furnizorii, aranjate în ordinea alfabetică.

M. Ghid de vînzări pentru industrie, comerţ şi producţia meşteşugărească-lista produselor din industria chimică din RFG ordonate alfabetic.

Lista cuprinde împărţirea furnizorilor conform subramurilor de activitate, respectiv: A) produse chimice de bază anorganice şi organice; B) industria farmaceutică; C) industria cosmetică, produse pentru îngrijirea corpului, săpun şi detergenţi; D) coloranţi, produse colorante, lacuri, adezivi, materiale pentru birou; E) auxiliari pentru industria chimică. Produsele chimice sînt ordonate pe grupe, în ordinea alfabetică a denumirii lor, cu indicarea furnizorilor şi a adreselor acestora.

N. Informaţii despre firmele din industria chimică în ordine alfabetică cu trimiteri la un capitol distinct unde acestea sînt ordonate după zone geografice (landuri, oraşe) în vederea identificării rapide a furnizorilor. Tot la această secţiune se prezintă o listă informativă a firmelor, pe grupe de produse, în ordinea alfabetică a localităţilor unde îşi desfăşoară activitatea. Se indică adresa, numărul de tefefon, telex, fax, numele persoanelor cu care se poate lua profilul de fabricaţie etc.

Anuarul-catalog al industriei chimice germane, prin conţinut şi alcătuire, serveşte ca un ghid util pentru aprovizionarea rapidă cu produse chimice, unele aparate şi utilaje de la furnizorul cel mai apropiat.

Un astfel de anuar ar fi util să se editeze şi în ţara noastră pentru a putea face cunoscute, produsele pe care le realizează industria chimică.

C.A-COCIAŞU

II. Cicluri biologice

Formarea structurilor materiale de tip ciclic admite, în principiu, mai multe mecanisme. Din considerente strict euristice, ele ar putea face obiectul unei prezentări mai detaliate, şi corelarea lor cu unele evenimente din natura vie ar conduce, desigur, la concluzii destul de interesante la nivelul stabilirii principiilor fundamentale ale autostructurării biosistemelor.

Pe cît de interesant, tot atît de dificil ar fi un asemenea amplu demers cu mari implicaţii sistematice şi în acelaşi timp sistematizant. Pentru moment, însă, menţinîndu-ne între limitele spaţiului şi timpului disponibil, este potrivit să se reţină doar acele mecanisme care, pentru biosisteme, s-au dovedit a avea o anumită frecvenţă şi, implicit, o anumită pondere în edificarea structurilor ciclice. În această privinţă, unul dintre cele mai frecvente moduri de realizare a structurilor ciclice este condensarea binară antiparalelă (deşi în mod mai general se cunoaşte şi "polimerizarea" binară antiparalelă, aşa cum reiese fenomenul din formarea acizilor truxilici, a tezinei, a santiaginei etc.). Producerea fenomenului ciclizării prin mecanism antiparalel implică existenţa a două tipuri de grupări funcţionale, ceea ce nu numai că face fenomenul observabil, dar în acelaşi timp îi şi promovează posibilitatea orientării. Un asemenea exemplu îl constituie formarea unei clase foarte interesante de compuşi ciclici. Este vorba de compuşii dicetopiperazinici, compuşi cu o anumită implicaţie istorică în lămurirea structurii polipeptidelor. Aşa cum este foarte bine cunoscut în structura unui aminoacid coexistă, într-o vecinătate imediată, două tipuri de grupări funcţionale interactive, adică amino (-NH_2) şi carboxil (-COOH). Datorită foarte strictei lor vecinătăţi, deşi deosebit de reactive, cele două grupări din cadrul aceleiaşi molecule nu pot reacţiona, fiind necesare în acest scop cel puţin două asemenea molecule purtătoare. În principiu, ar exista două posibilităţi: a) a unei reacţii limitate prin utilizarea cîte unei grupări funcţionale din partea fiecărei molecule (şi, deci, menţinînd în continuare posibilitatea continuării procesului); b) a unei reacţii totale, cu angajarea ambelor grupări funcţionale a celor două molecule (deci atingînd nivelul maxim de reacţie şi, totodată, anulînd posibilitatea continuării procesului). Avîndu-se în vedere natura orientată a actului formării legăturii peptidice (L p), în cea de-a doua situaţie cele două Lp vor avea sensuri antiparalele, considerînd sensul acilării de la carboxil spre amino şi reprezentîndu-l convenţional printr-o săgeată, ca în figura 1. Aşa cum s-a mai spus, procesul ciclizării binare prin două Lp antiparalele traduce ferma poziţie a biosistemului de a exclude calea evoluţiei polimerice pentru structura compuşilor în cauză.

Aşa cum reiese din figura 1, cele două procese reprezintă, de fapt, două opţiuni certe ale biosistemului: a) polimerică; b) antipolimerică. Din punctul de vedere al structurii polipeptidelor, considerentele ilustrate în figura 1 ar putea să pară suficiente pentru ceea ce s-ar numi structură primară. Anticipînd puţin, prin considerarea finalităţii biologice a celor două tipuri de compuşi, (I) şi (II), se poate afirma că sensul de reacţie prim este un sens probiotic, cel de-al doilea fiind, din contră, unul antibiotic. Este remarcabil faptul că numai în foarte rare situaţii există în edificarea sistemelor o situaţie atît de certă în care biosistemul răspunde clar, neechivoc, prin DA sau NU la o întrebare. Simpla considerare chimică a structurii α - aminoacizilor ne-ar obliga să admitem că, dacă urmează să se formeze compuşi macromoleculari din α - aminoacizi, atunci procesul nu poate fi decît o policondensare lineară şi nimic altceva. Cu toate acestea, a existat ideea, şi ideea a condus chiar la o teorie conform căreia formarea peptidelor ar decurge nu prin schema a), ci prin schema b). Autorul acestei teorii - savantul rus Zelinski - şi-a argumentat poziţia printr-un fapt experimental pe cît de evident, pe atît de irelevant: autoclavarea unei soluţii de aminoacizi conducea la formarea compuşilor de tip (II). Lucrînd la temperaturi şi presiuni ridicate (în raport cu parametrii biogeni, pe care Zelinski i-a ignorat în mod curios), se formau compuşi de tip (II), şi nu de tip (I). Instabilitatea în asemenea condiţii a compuşilor macromoleculari pare, cel puţin azi, de domeniul evidenţei, aşa cum la acea dată lucrurile au stat altfel. Formarea unei structuri ciclice de tip (II) pare destul de logică din punctul de vedere al valorificării integrale a potenţialului de reacţie la un nivel energetic ridicat al mediului. La acea dată, însă, aceste consideraţii minime, care ar putea fi numite termodinamice, nu au avut credit. Istoria biochimiei a făcut, însă, dreptate logicii, şi astăzi lucrurile sînt bine cunoscute şi stabilite conform adevărului. Dacă cele menţionate ar fi interpretate în mod entuziast prin prisma ideii că aminoacizii ar fi biomolecule cu rol exclusiv de unităţi elementare ale structurii polipeptidice ar urma că în biosisteme are loc doar procesul a). Aceasta ar fi o mare greşeală pe care, de altfel, faptele o contrazic în mod prompt. Procesele de tip b) se regăsesc şi ele în biosisteme, numai că în situaţii cu totul speciale, şi anume la formarea, în majoritate, a unor compuşi cu caractere antibiotice. Cîteva exemple dintre cele mai interesante vor fi poate ilustrarea potrivită. Este greu de admis (fig.2) că echinulina (1) compus sintetizat de fungul Aspergillus echinulatus (şi avînd funcţiune de antibiotic) ar putea proveni din altceva decît din condensarea binară antiparalelă a două molecule de aminoacizi (respectiv, alanină şi un triptofan 2,5,7-trisubstituit).

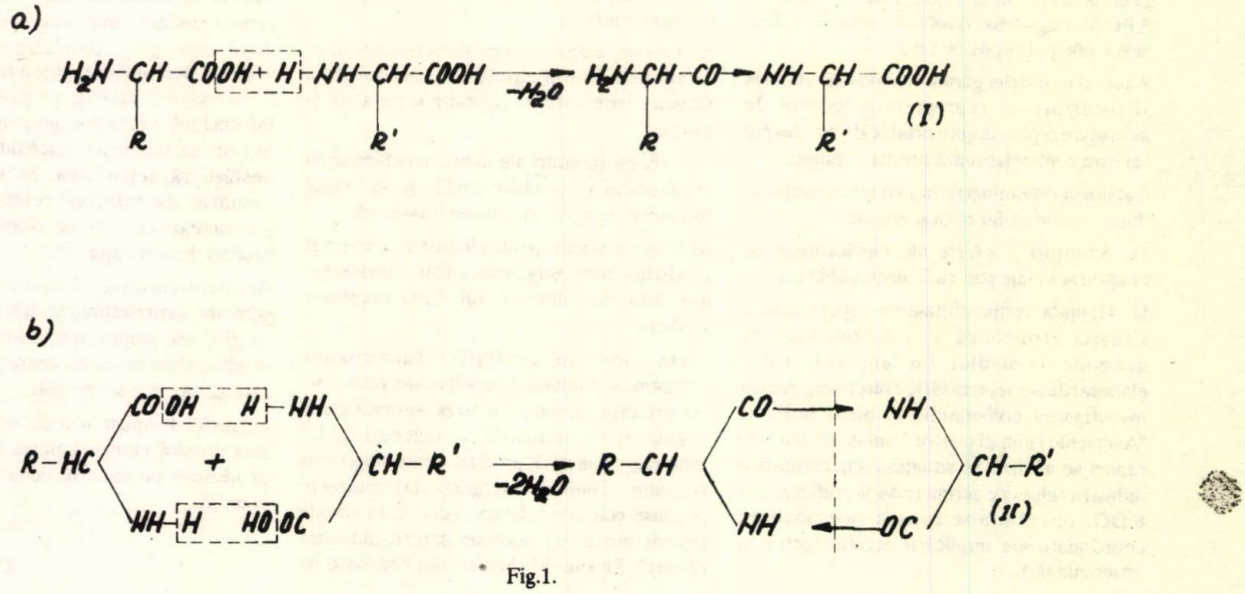


Fig.1.

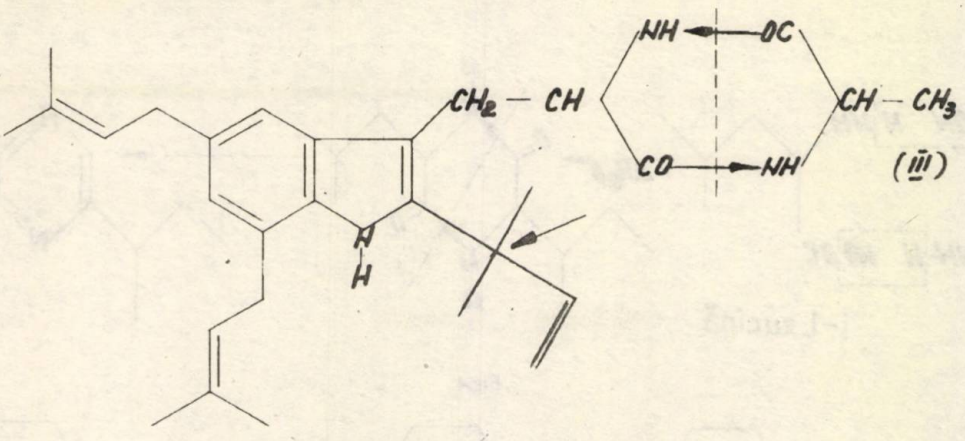


Fig.2.

Compusul (III), echinulina, se caracterizează, în afara structurii sale evident dicetopiperazinică, prin structura deosebit de curioasă a moleculei de triptofan, care este substituită foarte particular. În primul rînd, acest triptofan este realmente încărcat cu radicali izopentenil (triptofanului îi rămîn nesubstituite numai două poziţii, adică poziţiile 4 şi 6). Aceste substituţii sugerează desfăşurarea unor procese de ediţie a izoprenului (evident, o formă a sa activată, nu el ca atare) la triptofan. Aceste "adiţii" (pentru diena considerată) şi în acelaşi timp substituţii (pentru molecula triptofanului) au o distribuţie foarte specifică: în poziţia 2 este o adiţie 1-2 (şi anume la legătura dublă pe care este fixată gruparea CH_3), care este orientată spre formarea unui atom de carbon cuaternar (marcat în figură printr-o săgeată). În poziţiile 5 şi 7 are loc, dimpotrivă, o adiţie 1,4, de asemenea, orientată, dar care de data aceasta leagă la nucleu, nu carbonul cel mai substituit, ca în cazul precedent, ci pe cel mai nesubstituit. În mod normal, este greu de presupus că o structură cu asemenea particularităţi şi, deci, cu o sinteză dirijată cu atîta grijă nu-şi va găsi exprimarea într-un efect fiziologic foarte specific. Deşi, în prezent, este greu de sesizat cu exactitate această specificitate fiziologică, este de reţinut efortul structural cu care ea este asigurată. În fine, izopropenilarea, în sine, în afara mecanismului realizării ei, conduce la formarea unui compus, adevărată fosilă biochimică, în care metabolismul hidrocarburilor (unul dintre cele mai vechi dar şi mai puţin cunoscute metabolisme) şi încă într-una din formele sale cele mai particulare: metabolismul izoprenic (şi s-ar putea zice şi manifestat foarte particular). Ar mai fi de menţionat (şi nu cu titlu strict de curiozitate) faptul că substituţia izopentenilică mai apare şi în cazuri fiziologice deosebit de semnificative, cum este, de exemplu, în cazul triacantoinei (2), care determină separarea celulelor-fiice după divizarea mitotică. Legarea "glicozidică"a radicalului izopentenil în felul cunoscut de la sinteza histidinei constituie un element cel puţin interesant. Un alt exemplu de compus ciclic dicetopiperazinic la origine este micelamida (IV), formată în mediile de cultură ale fungului Penicillum griseofulvum. În figura 3 este redată schema parţială a celor mai semnificative etape ale biosintezei acestui compus.

Aşa cum reiese din figura 4, micelamida este un compus care provine pe calea dicetopiperazinelor din tirozină şi alanină. Au loc apoi o serie de transformări, al căror loc, în figura 4, a fost marcat prin săgeţi. transformarea 1 este o substituţie, de fapt o alchilare. Se regăseşte aici aceeaşi legătură cu metabolismul hidrocarburilor, care a mai fost sesizată şi în cazul echinulinei, cu diferenţa că de data aceasta este prezent un radical dienic mult mai lung (de fapt dublu; dublu şi ca lungime şi ca nesaturare). Transformarea 2 este o dehidrogenare care face să se recunoască în micelamidă un derivat cinamic, procesul

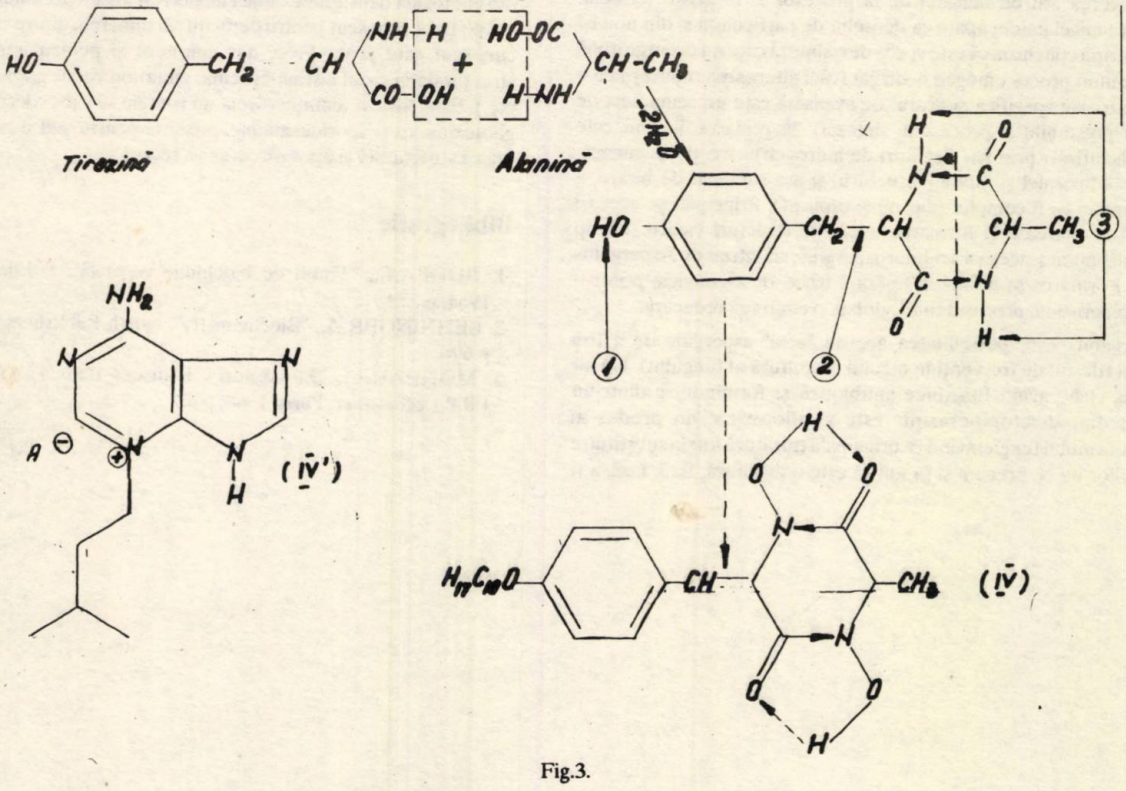


Fig.3.

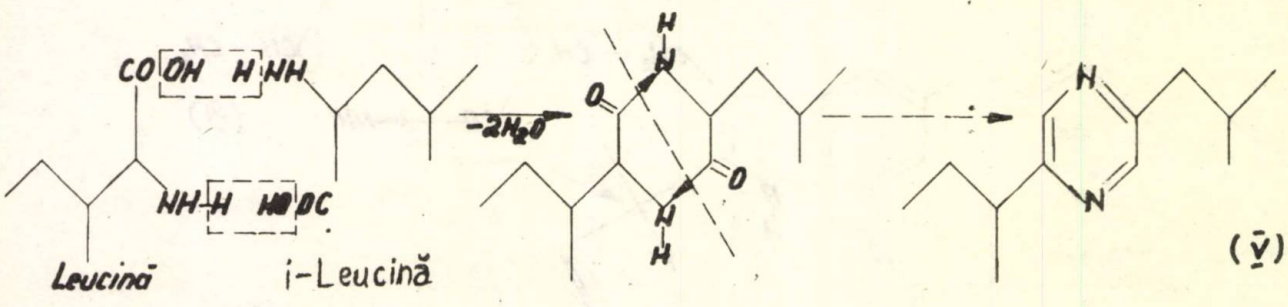


Fig.4.

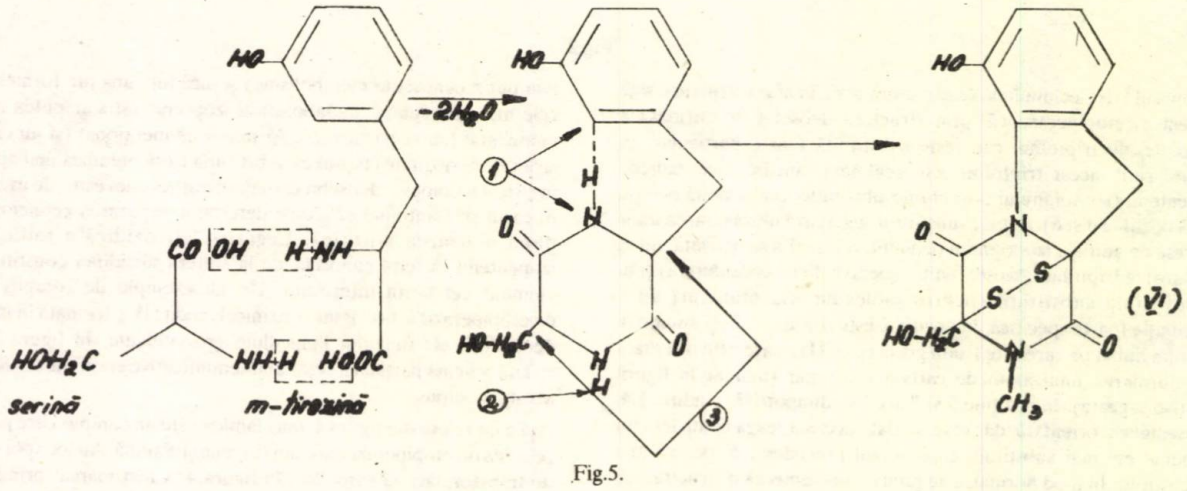


Fig.5.

nefiind, în sine o raritate. Ceea ce este cu adevărat rară şi interesantă este structura substratului. În fine, transformarea 3 (de fapt ordinea este arbitrară, ea nefiind cea din secvenţa adevărată a biosintezei micelamidei) este un proces destul de rar: hidroxilarea azotului (cu vizibila consecinţă a formării unui derivat dublu al unor acizi hidroxamici). Curioasă este această oxidare dacă este privită în raport cu reducerea atît de delicată de la procesul 2. În aceşti termeni, structura micelamidei apare ca deosebit de particulară şi din nou îşi face apariţia concluzia că este vorba de o sinteză care nu decurge după regulile unui proces omogen nedirijat (căci alternarea reducerii cu o oxidare foarte specifică şi destul de avansată este un semn cert de itinerar prestabilit al procesului sintezei). Se remarcă, în fine, cele două chelatizări prin LH (legături de hidrogen) care, de asemenea, decurg antiparalel şi tablou structurii, şi aşa suficient de bizare, a micelamidei va fi complet (dar nu şi explicat). Principial pe aceeaşi schemă se plasează şi formarea unei alte structuri ciclice (de tip heteroaromatic), aceea a acidului aspergilic, sintetizat de Aspergillus flavus. Formarea sa redată în figura 4 trece, de asemenea, printr-o dicetopiperazină, procesul fiind, global, o continuă reducere.

Remarcabilă este posibilitatea acestui "acid" aspergilic de a fixa protoni (destul de frecvenţi în mediul de cultură al fungului). Un alt compus ciclic avînd funcţiune antibiotică şi formîndu-se dintr-un intermediar dicetopiperazinic este şi gliotoxina, un produs al metabolismului fungic, avînd ca principală trăsătură totala substituire a atomilor de N, precum şi faptul că este o disulfură, fără, însă, a fi rezultat din aminoacizi cu sulf. Dimpotrivă, precursorii (m-tirozina şi serina) au slabe şanse de a fi apropiaţi în vreun fel de aceştia.

Aşa cum reiese din figura 5 (3), compusul dicetopiperazinic este supus unor transformări succesive, prin care atinge fizionomia finală. Procesul 2 substituie cel de-al doilea atom de azot, de data aceasta în felul cel mai simplu, folosind un radical CH_3. În fine, procesul 3 face din gliotoxină o disulfură - adică un derivat al hidrogenului disulfurat - H_2S_2 (mai cunoscut pentru derivaţii săi minerali, dintre care cel mai cunoscut este pirita FeS_2, dar cunoscut şi pentru implicarea sa structurală în cazul cistină-cisteină, glutation-redus glutation-oxidat etc.). Este, însă, o tentaţie căreia nu trebuie să i se cedeze, deoarece gliotoxina, ca şi sporidesminele, prezintă pentru sulf o cu totul altă logică structurală asupra căreia se va reveni.

Bibliografie

1. BODEA,C., "Tratat de biochimie vegetală". I. Ed.Academiei, 1964, p.258.
2. LEHNINGER,A., "Biochemistry", North Publishers, Inc., 1970, p.696.
3. MOREAU,C., "Moisissures toxiques dans l'alimentation", Ed.P.Lechevalier, Paris, 1968, p.62.

M. ZAMFIR

Gestiunea informaţiei în sprijinul rentabilizării întreprinderilor. În prezent, tuturor întreprinderilor le stă în faţă problema complexă a producerii cu fluxuri de fabricaţie cu durată cît mai scurtă, a micşorării volumului depozitelor şi a duratei depozitării şi realizării cu costuri cît mai mici a unei producţii variate şi la cel mai înalt nivel de calitate. Aceşti factori determină participarea lor pe pieţe accesibile şi posibilitatea firmei de a intra în concurenţă. Toate acestea sînt realizabile numai printr-un înalt grad de automatizare a producţiei, ceea ce presupune, în primul rînd, un acces global la toate datele procesului. Pentru aceasta toate datele trebuie să fie concentrate într-un sistem de gestionare a datelor. Un asemenea sistem înseamnă mult mai mult decît o colecţie de date privind procesul de producţie. Mai degrabă, sînt necesare informaţii structurate care să permită extragerea dintr-o multitudine de date a unor informaţii judicioase, utile beneficiarului la automatizarea producţiei. Concluzia logică a acestor considerente rezultă din examinarea modelului ce cuprinde nivelele automatizării. Trebuie incluse şi nivelele de coordonare a întreprinderii şi a producţiei. - Diversitatea informaţiilor necesare multitudinii de utilizatori cu profile distincte de preocupări conduce în majoritatea cazurilor la structurarea informaţiilor în două sisteme, unul de prelucrare a datelor comerciale şi altul de prelucrare a datelor privind procesul de producţie. Cele două sisteme se bazează pe filozofii diferite şi nu sînt compatibile. Ca noutate în acest domeniu apare sistemul de gestiune a informaţiilor şi de optimizare a procesului denumit Optrol 9000. Structura lui permite prelucrarea în timp real a datelor din proces la nivelul coordonării lui. Prin structura deschisă şi tranzitabilă, sistemului Optrol 9000 este transparent şi pentru sistemele comerciale. "Instrumentele" concepute pentru acest sistem permit accesul atît în "lumea" orientată înspre proces, cît şi în domeniul dispoziţional. Ca "instrumente" sînt enumerate funcţiile de bază ale sistemului şi funcţiile lui opţionale.

SALZIGER, R. Chemische Industrie, 114, nr.6, 1991, p.54.

M.G.

Creşterea spectaculoasă a produselor chimice pentru îngrijirea sănătăţii în S.U.A. În intervalul 1990-1995 cererea de produse chimice "pentru sănătate" va creşte în S.U.A. cu 70%, deci cu o medie anuală de 11,2%, pînă la 15,5 mrd $. La această concluzie au ajuns cercetătorii pieţei ai firmei "The Freedonia Group Inc.". Domeniul spitalicesc va rămîne cel mai mare cumpărător, totalizînd 4,8 mrd $. Cea mai mare rată de creştere va proveni din industrie, din protecţia ecologică şi din alte sectoare. În parte, creşterea va fi determinată de produsele mai scumpe şi mai "dezvoltate".

PIAŢA PRODUSELOR CHIMICE "PENTRU SĂNĂTATE" ÎN S.U.A.

Valori / Cereri, pe grupe	1980, mil.$	1990, mil.$	1995, mil.$	1995/1990, creştere anuală,%
Cereri, total,	2487	9100	15500	11,2
din care pentru:				
unităţi spitaliceşti	785	2800	4750	11,1
laboratoare clinice	482	1525	2305	8,6
alte amenajări pentru sănătate	263	1395	2510	12,5
agricultură şi zootehnie	320	950	1545	10,2
cercetare	277	865	1445	10,8
consum public	162	635	980	9,1
industrie/ecologie/altele	198	930	1965	16,1

Diagnosticele in vitro vor creşte anual cu aproape 11%, pînă la 7,7 mrd $. Cauze, în acest sens, sînt: adaptarea crescîndă a chimiei clinice şi a testelor toxicologice la analizele asistate de calculator şi la valorificarea electronică a rezultatelor lor, la analizele de sînge referitoare la SIDA şi disponibilizarea mai exactă a unor teste imunologice. Cele mai favorabile posibilităţi de debuşeuri par să fie la diagnosticele de cancer, de SIDA, de îmbolnăviri autoimunitare şi de boli ale plantelor. Cererea de produse biologice ar urma să crească cu aproape 13%, pînă la 3,2 mrd $, şi anume pe baza unor substanţe injectabile ameliorate şi a unor posibilităţi mai largi de aplicare în agricultură şi în protecţia ecologică. Cele mai bune şanse le prezintă substanţele injectabile umane pe bază de DNA recombinant, microorganismele care servesc ca substanţe de protejare a plantelor şi comercializarea substanţelor microbiologice pentru îndepărtarea deşeurilor toxice şi a poluării cu uleiuri/ţiţei. Cererile din cercetarea şi din producţia din domeniul biochimiei ar urma să crească cu 9,5% anual pînă la 2,4 mrd $. După "Freedonia Group" cele mai bune şanse le au anumite medii-suport pentru înmulţirea microorganismelor şi mediile absorbante cromatografice pentru separarea produselor din amestecurile de fermentaţie. Cererile pentru diagnostice in vivo ar urma să crească cu peste 13% anual, pînă la 2,3 mrd $, şi anume pe baza dezvoltării unor combinaţii mai sigure şi a unor sisteme de administrare, precum şi prin extinderea posibilităţilor medicale de vizualizare. Cea mai mare creştere este aşteptată la substanţele de contrast neionice şi la produsele radiofarmaceutice monoclonale înzestrate cu anticorpi pentru recunoaşterea tumorilor.

xxx Europa Chemie, nr.22, 27 mai 1991, p.4.

M.G.

Proceduri de urgenţă pentru comerţul cu produse chimice. Într-o declaraţie comună a Asociaţiilor de Chimie din S.U.A. şi Mexic, acestea anunţă că sînt de acord cu existenţa unei autorităţi "fast-track" - cu procedură de urgenţă, cu ajutorul căreia ţările să poată iniţia tratative în cadrul Convenţiei Nord-Americane de Comerţ liber NAFTA (North American Free Trade Agreement). Robert A. Roland, preşedintele asociaţiei "Chemical Manufacturers Association"(CMA), ai cărei membri deţin peste 90% din capacitatea de producţie de substanţe chimice de bază, a arătat că industria chimică a ambelor ţări consideră NAFTA ca "strîns interdependentă şi de importanţă vitală" pentru runda Uruguay de negocieri de acorduri economice multilaterale. Jose Montemayor Dragonne, 'irector general al asociaţiei "Asociation National de la Industria Quimica" - ANIQ, ai cărei membri realizează în Mexic 95% din produsele chimice ale ţării, este de părere că atît NAFTA, cît şi runda Uruguay, dacă va avea succes, vor conduce la facilităţi comerciale şi investiţionale, precum şi la armonie internaţională în problemele comerţului. După Roland, S.U.A. nu ar fi în stare, fără o asemenea autoritate cu procedură de urgenţă, să beneficieze de astfel de avantaje comune, reciproce, ca bază de discuţii cu partenerii lor comerciali. Ambele asociaţii de chimie sînt de acord că o NAFTA atotcuprinzătoare şi echilibrată, în care este cuprinsă şi Canada, ar deschide pieţe mai mari fiecăreia dintre cele trei naţiuni. Industria chimică din S.U.A. şi din Mexic se va obliga fiecare să aspire la înalte standarde de protecţie ecologică şi să le menţină la nivel înalt. În prezent, legile de protecţie ecologică din Mexic şi din S.U.A. sînt cam la acelaşi nivel, totuşi în Mexic ar necesita, pentru aplicare, mijloace suplimentare tehnice şi financiare. Facilităţile comerciale şi investiţionale din convenţiile de comerţ liber ar influenţa favorabil mediul înconjurător. CMA şi ANIQ vor sprijini total înţelegerile bilaterale care vor fi încheiate în domeniul protecţiei ecologice.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun 1991, p.11.

M.G.

Un consorţiu cumpără rafinăria de uleiuri minerale SCHWEDT/Oder. Un consorţiu de firme germano-italo-franceze a cumpărăt pe data de 1 iulie 1991 rafinăria de uleiuri minerale "PCK Schwedt AG", din Schwedt/Oder, Germania (de Est). La consorţiu participă "Veba Oel AG", Germania, cu 37,5%, "Dea Mineralol AG", Germania, cu 37,4%, "Agip SpA", Italia, "Soc. Nationale Elf Aquitaine S.A.", Franţa, şi Grupul Total, Franţa, - ultimele trei cu restul de 25%. După datele furnizate de "Treuhandanstalt" din Berlin, noii proprietari vor cheltui 1,5 mrd DM pentru modernizarea rafinăriei, - sumă din care, jumătate, va fi folosită pentru măsurile de protejare a mediului şi de asigurare a calităţii. Rafinăria Schwedt primeşte ţiţei din Uniunea Sovietică printr-o conductă şi este legată prin altă conductă de portul Rostock de la Marea Baltică.

xxx Europa Chemie, nr.24, 10 iun 1991, p.6.

M.G.

Strategia firmelor Hoechst/Roussel-Uclaf privind amplasamentele instalaţiilor. Producătorul francez de medicamente "Roussel-Uclaf SA" şi societatea-mamă "Hoechst AG" vor să comaseze cîteva dintre capacităţile lor de producţie din Europa, pentru a creşte rentabilitatea şi competitivitatea. Această informaţie a fost confirmată de o purtătoare de cuvînt a concernului Hoechst la cererea publicaţiei "Europa Chemie". Convorbirile pe această temă, sînt abia la început, iar decizia este aşteptată la începutul anului 1992. Probabil şapte din cele zece întreprinderi europene vor fi închise, între acestea fiind şi depozite. Între altele vor fi oprite instalaţii din Franţa, Italia, Belgia şi Spania. Numai trei întreprinderi îşi vor continua producţia: în Franţa, la Compiegne, în Marea Britanie, la Swindon, şi în Italia, la Scopito. Nu au fost gîndite concedieri mai mari. Deja la finele anului 1991, a relatat preşedintele firmei "Roussel-Uclaf", Edouard Sakiz, se va urmări în perspectivă concentrarea activităţilor originare, raţionalizarea prezenţei internaţionale şi optimizarea colaborărilor cu Hoechst. Vor fi avantajate activităţile din Franţa, preparatele ce pot fi eliberate numai pe bază de prescripţie medicală, insecticidele, precum şi produsele chimice fine cu o tradiţie îndelungată. În afară de acestea vor fi îmbunătăţite, respectiv modificate, sinteza insecticidelor piretrice din cauza expirării brevetelor respective în anul 1993, precum şi procedeul învechit pentru corticosteroizi. Profitul net al firmei Roussel-Uclaf a scăzut în primul trimestru al anului 1991, în comparaţie cu acelaşi interval din anul anterior, cu 8,8%, pînă la 132 mil. franci francezi. Dimpotrivă, volumul de tranzacţii a crescut cu 2,9%, pînă la 3,66 mrd. franci francezi. Au fost introduse noi antibiotice : în Franţa - Cephalosporina, şi în Japonia - Makrolid. Pentru investiţii şi cercetare Roussel-Uclaf a cheltuit în primul trimestru al anului 1991 cu 40%, respectiv cu 14%, mai mult ca în acelaşi interval al anului anterior. Măsurile luate de guvernul francez vor reduce probabil destul de mult din profitul producătorilor de produse farmaceutice şi vor obliga firmele să-şi modifice politica, - se spunea la Paris.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun 1991, p.2.

M.G.

În domeniul fibrelor chimice afacerile se fac mai greu. Pentru prima dată după 1982 producţia de fibre chimice s-a micşorat pe plan mondial în anul 1990. În timp ce în Asia de Sud-est se construiesc capacităţi noi de producţie pentru produse standard, în ţările din vestul Europei succesele sînt datorate produselor noi.

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE FIBRE CHIMICE
(mii t)

	1980	1985	1988	1989	1990
Fibre celulozice	3522	3234	3371	3342	3202
Fibre sintetice:	10779	13025	15172	15602	15655
poliamidice	3185	3409	3729	3827	3776
poliesterice	5085	6510	8004	8410	8445
poliacrilice	2060	2383	2456	2313	2270
altele	449	723	983	1052	1164
Fibre chimice, total	14301	16259	18543	18944	18857

În articol este expusă amănunţit, comparativ, evoluţia în anii 1989 şi 1990 şi în primul trimestru al anului 1991 a pieţei şi a producţiei de fibre şi fire chimice, grupate după natura lor chimică respectiv pe plan mondial şi pe principalele ţări producătoare. Autoarea articolului insistă asupra evoluţiei şi perspectivei în ţările din vestul Europei şi, mai ales, din Germania unificată.

Von SCHLOTHEIM, B.Chemische Industrie, 114, nr.6,1991, p.32.

M.G.

Capacităţile de producţie ale celor mai importante 7 concerne din lume în anul 1990 (mii t) :

1. Du Pont de Nemours: 1640 mii t fibre sintetice.
2. Hoechst AG: 830 mii t fibre sintetice şi 300 mii t fibre celulozice.
3. Rhone Poulenc: 450 mii t fibre sintetice şi 80 mii t fibre celulozice.
4. Enimont: 510 mii t fibre sintetice şi 10 mii t fibre celulozice.
5. Akzo: 360 mii t fibre sintetice şi 110 mii t fibre celulozice.
6. Courtaulds: 180 mii t fibre sintetice şi 230 mii t fibre celulozice.
7. Nan Ya (Taivan): 400 mii t fibre sintetice.

xxx Chemische Industrie, 114, nr.6, 1991, p.23 (Sursa: Rhone Poulene).

M.G.

Fibre tehnice. Du Pont aşteaptă o dezvoltare continuă. Ca ocupant al primului loc pe plan mondial la fibre tehnice, concernul "E.I. du Pont de Nemours & Co." aspiră la aceeaşi poziţie şi în Europa, aşa a rezultat din expunerile reprezentaţilor firmei, prezentate la tîrgul "Techtextil" din Frankfurt. "La mijlocul anilor '90 am putea fi conducătorii pieţei europene", aşa sună prognoza optimistă. Cu un dever de circa 10 mrd DM, sectorul fibre contribuie cu aproximativ 15% la deverul total al concernului Du Pont. În anul 1990 întreprinderea din Europa, cu un personal de circa 20 400 salariaţi, a realizat un dever total de 21,8 mrd DM. Mai mult de 80% din devere provin în prezent din propriile unităţi de producţie din Europa. Deverul de produse chimice şi de produse speciale a atins în anul 1990 nivelul de 9,2 mrd DM, în timp ce deverul de fibre a crescut în Europa pentru prima dată pînă la 2,048 mrd DM. Din acestea fibrelor tehnice le revin 582 mil. DM (350 mil. $), iar pe Concern au fost 1,64 mrd $. Cota fibrelor tehnice în deverul Europei a crescut supraproporţional în Europa în ultimii ani. Şi pentru anii următori Du Pont contează pe

şanse bune de creştere (circa 10% anual). Nu pe ultimul loc se situează plăţile pentru investiţiile de mari proporţii, care pentru fibrele tehnice sînt de aproape un miliard DM numai în Europa. Un nou avînt al afacerilor va proveni de la punerea în funcţiune a noii întreprinderi din Austria/Spanja, unde va fi produsă fibra Meta-Aramid "Nomex" la începutul anului 1993.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun 1991, p.4.

M.G.

Afaceri excepţional de bune în domeniul industriei de lacuri şi vopsele. Producţia industriei lacurilor a crescut în anul 1990 în vechile landuri ale Germaniei cantitativ cu 3,3%, pînă la 1,43 mil tone, şi valoric cu 7.2%, pînă la aproape de 7 mrd DM. Cele mai puternice impulsuri le-au dat acestei creşteri, ramurile mari consumatoare de lacuri, mai ales construcţiile de autovehicule, construcţiile de maşini şi industria de prelucrare a lemnului. În anul 1991 ar fi trebuit ca ramura construcţiilor să impulsioneze dezvoltarea industriei lacurilor, deoarece au fost anunţate cu 18% mai multe comenzi ca în anul 1990. O bună parte din creşterea producţiei a fost determinată de cererile venite din noile landuri ale Germaniei. Au fost solicitate mai ales lacuri pentru repararea autovehiculelor şi materiale pentru construcţii. Cota cantitativă a exportului, de 234 571 t, de 16,4% din producţiei, şi cota importului, de 93,807 t, de 6,6%, au rămas practic neschimbate. Industria lacurilor se bucură de progresele realizate la îndeplinirea obligaţiilor pe care şi le-a asumat singură, anume consumuri mai mici de solvenţi. Produsele fără solvenţi şi produsele sărace în solvenţi au înregistrat rate de creştere excepţionale. Lacurile pulverulente au crescut cu 12,3%, pînă la 37 543 t, lacurile aplicabile prin electroforeză cu 6,1%, pînă la 56 712 t, coloranţii prin dispersie pentru lacuri, cu 17,4%, pînă la 28 982 t şi tipul "High Solids" cu 4,9%, pînă la 6 853 t. Producţia de diluanţi, înregistrată statistic, a fost dimpotrivă cu numai 0,9% mai mare decît în anul precedent, respectiv de 152793 t. Pe ansamblul producţiei, consumul de solvenţi în anul 1990, în comparaţie cu consumul din anul 1983, anul de referinţă pentru calculele Federaţiei, a scăzut cu 9,1%. În anul 1989 erau numai 7,1% şi în anul 1988 abia 2,7%.

xxx Europa Chemie, nr.24, 10 iun 1991, p.6.

M.G.

Un producător nou cu o instalaţie nouă pentru aplicarea unor straturi acoperitoare. Firma "EC Folien-Beschichtungstechnik GmbH" din Hattingen/Ruhr a construit în Hattingen o fabrică modernă pentru aplicarea de acoperiri pe folii de cele mai diferite naturi. Costul investiţiei a fost de 16 mil DM. Mai multe linii pentru aplicarea acoperirilor, cu lăţimi pînă la 1,4 m, permit acoperirea cu cele mai diverse materiale. Canalele sînt completate cu instalaţii pentru numeroase tehnici de pretratare a materialelor. Centrul de greutate al producţiei îl constituie materialele pentru benzile necesare maşinilor de scris şi pentru cele cu adevizi pe ambele feţe. A fost preluată de la firma "Th. Goldschmidt AG" sortimentul acesteia de benzi cu adeziv pe o singură faţă şi cel de folii turnate speciale. Sînt executate şi aplicări de acoperiri pentru terţi. Se speră ca pînă în anul 1992 să se ajungă la un dever anual de aproximativ 18 mil DM.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun 1991, p.6.

M.G.

Produse pentru zborurile aeriene şi spaţiale ale firmei "Courtaulds". Firma britanică "Courtaulds PLC" a cuprins în afacerile ei cu industria aerospaţială o nouă societate-fiică. Au fost unite în "Courtaulds Aerospace" firma "Product Research and Chemical Corp.", Glendale/Cal. Cel mai mare producător american de materiale de etanşare şi de adezivi pentru acest domeniu de utilizări, firma "Courtaulds Advanced Materials (Holdings) Ltd" - un producător de materiale compozite, mai ales de materiale plastice armate cu fibre - şi firma achiziţionată în anul 1990 de la "De Soto, Inc.", Des Plaines/Illinois S.U.A., cu profil de lacuri pentru industria aeronautică şi spaţială, precum şi pentru scopuri militare. De aceasta din urmă aparţin întreprinderile De Soto corespunzătoare domeniului din S.U.A. şi "De Soto Titanine PLC" din Marea Britanie. Ultima a preluat de curînd activităţile firmei "PPG Industries (UK) Ltd" şi ale întreprinderii-fiică PPG a firmei "Industrie Vernici Italiane SpA", care activează în specialitatea lacuri pentru zboruri aeriene şi spaţiale. "Courtaulds Aerospace" va concentra un dever de aproximativ 160 mil lire sterline.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun 1991, p.5

M.G.

Cei zece mari producători de adezivi şi de materiale de etanşare, în anul 1989

1. Henkel (Germania):	1 600 mil DM.
2. National Starch (SUA):	1 300 mil DM.
3. Fuller (SUA):	1 200 mil DM.
4. Loctite (SUA):	860 mil DM.
5. "Total" (Franţa):	620 mil DM.
6. Borden (SUA):	600 mil DM.
7. Teroson (Germania):	480 mil DM.
8. Konishi (Japonia):	450 mil DM.
9. Morton (SUA):	400 mil DM.
10. CECA (Franţa):	350 mil DM.

Aceşti zece mari furnizori ocupau în anul 1989 circa 32% din piaţa mondială a produselor menţionate.

ROHE, D. Chemische Industrie, 114, nr.5, 1991, p.38.

M.G.

Colaborarea firmelor Solvay-Upjohn în domeniul produselor psihofarmaceutice. Concernul belgian "Solvay & Cie" şi "The Upjohn Co", Kalamazoo/Mich., au conceput o "alianţa strategică" pentru dreptul de folosinţă a două produse psihofarmaceutice. În cadrul acestui acord Upjohn preia de la Solvay drepturile de comercializare în comun pe piaţă a produsului "Fluvoxamin" (în Germania "Fevarin") - un Seroton reuptake inhibitor", în SUA, Europa şi alte ţări. Fluvoxamin provine din compartimentul cercetare farmaceutică al concernului Solvay. Medicamentul a fost dezvoltat la "Duphar NV"/Olanda. Substanţa este admisă în prezent pe toate pieţele din Europa şi din Canada pentru tratamentul stărilor depresive. Au fost sau vor fi solicitate aprobări din partea autorităţilor de resort din alte ţări importante, inclusiv SUA. În afară de aceasta societatea-fiică Solvay din SUA "Solvay Pharmaceutical Inc. "(anterior "Reid-Rowell") dezvoltă acest produs pentru noi aplicaţii terapeutice. În contrapartidă Solvay primeşte de la Upjohn drepturile pentru comercializare în comun a produsului "Xanax" (pentru stări

patologice de frică însoţite de stări depresive) şi, mai tîrziu, pentru produsul "Deracin SR" în Europa, SUA, Canada, Indonezia şi Filipine. Conducătorul firmei Upjohn, Theodore Cooper declară: "Această alianţă strategică permite firmei Upjohn accesul la un alt produs foarte activ din paleta produselor psihofarmaceutice importante şi ne ajută să extindem prezenţa noastră în Europa". După baronul Daniel Janssen, preşedintele consiliului executiv al concernului Solvay, alianţa demonstrează clar angajamentul grupei Solvay pentru o dezvoltare forţată a activităţilor ei farmaceutice. Aceasta ar permite un acces mai intensiv în anumite pieţe şi ar îmbunătăţi competitivitatea unui produs foarte promiţător. Compartimentul farmaceutic al concernului Solvay, cu un dever anual depăşind un miliard de dolari, este centrul de greutate al terapiei îmbolnăvirilor psihice.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun 1991, p.2.

M.G.

Situaţia industriei chimice din Belgia se va ameliora în anul 1992. Întreprinderile din Belgia, nefiind obişnuite în ultimii ani cu creşteri peste medie, s-au mulţumit în anul 1990 cu beneficii mai mici. Rentabilitatea întreprinderilor chimice s-a înrăutăţit după datele Federaţiei de specialitate FIC. Din cele 700 de întreprinderi 500 sînt întreprinderi mici şi mijlocii. Deverul, de 938 mrd franci belgieni (faţă de 924), aproape că a stagnat. În primul trimestru din anul 1991 nu a intervenit încă o ameliorare. Se aşteaptă însă o nouă creştere, uşoară, care se va accelera în anul 1992. "Obiectivul de 1000 mrd franci belgieni nu este departe", a zis preşedintele FIC, George Jacobs, în faţa "Adunării generale anuale a Federaţiei Industriei Chimice" din Bruxelles. De circa 5 ani industria chimică belgiană trăieşte o adevărată explozie a investiţiilor. În anul 1985 s-au investit abia 26 mrd franci belgieni, în anul 1990 deja 95 (1989: 71) mrd franci belgieni. Şi cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare au crescut şi au atins, în anul 1990, 28 mrd franci belgieni. Au fost exportate în anul 1990 produse chimice în valoare de 402 mrd fr.b., doar cu foarte puţin mai mult ca în anul anterior. O uşoară creştere s-a produs la produsele farmaceutice, la cosmetice şi la agenţi de spălare-curăţare. Exporturile către Germania, în valoare de 78,2 mrd fr.b. au rămas aproximativ constante. Importurile de produse chimice au crescut pe ansamblu de la 352 mrd fr.b., la 359 mrd fr.b. Dintre acestea Germaniei i-au revenit 91 (după 86) mrd fr.b. În a doua ramură industrială ca mărime a Belgiei lucrau în anul 1990 95000 salariaţi. După datele FIC firmele-membre cheltuiesc de mai mulţi ani între 10 şi 15% din deverul lor pentru măsuri de protecţie a mediului înconjurător.

xxx Europa Chemie, nr.24, 10 iun 1991, p.5.

M.G.

Investiţiile firmei Bayer în Italia. "Bayer Italia SpA" a putut să anunţe recent un progres în procedurile de aprobări ale programului ei de investiţii, dar mai trebuie îndepărtate multe obstacole din calea proiectelor pe care Bayer vrea să le realizeze în Italia în următorii 3-4 ani. Au fost estimate 100 mrd lire italiene pentru o instalaţie de fibră Elastan şi pentru o instalaţie de ardere a deşeurilor la Filago lîngă Bergamo, 250- 300 mrd lire italiene pentru un nou sediu al firmei la Portello lîngă Milano şi aproximativ 500 mrd lire italiene pentru o uzină nouă în Ostiglia, provincia Mantua. Deverul aşteptat pentru anul 1990 nu a putut fi atins din cauza înrăutăţirii conjucturii chimiei. În loc de 2,7 deverul a crescut cu numai 1,9%, pînă la 2,433 miliarde lire italiene. Profitul înainte de impozitare s-a micşorat uşor în comparaţie cu anul anterior, de la 86,3 la 85,6 mrd lire italiene.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun 1991, p.14.

M.G.

Informaţii tehnico - ştiinţifice

Vitamine pentru staţiile de epurare

Pentru tratarea apelor reziduale s-a pus la punct o vitamină, care accelerează metabolismul microorganismelor în timpul epurării biologice a apelor reziduale. Dosfolatul este un produs pe bază de acid folic utilizat de mai mulţi ani în medicină şi în alimentaţia animalelor. Dar cum soluţiile apoase de acid folic sînt instabile, utilizarea acestui produs la epurarea apelor nu a avut succesul sperat. Societatea Alphachemie din Hamburg a reuşit să pună la punct un acid folic dublu stabilizat şi solubil. În instalaţiile de epurare, microorganismele prezente în nămolurile microbiologice au nevoie de o oarecare cantitate de vitamine pentru ca ele să poată funcţiona normal. Unele vitamine nu pot fi produse de bacterii şi trebuie să fie adăugate apelor care sînt tratate. Dosfolatul este utilizat pentru a menţine şi a dezvolta nămolurile biologice optime. Cum acidul folic este unul dintre componenţii enzimelor, bacteriile nu au nevoie decît de o cantitate limitată de Dosfolat (1 l pentru 10 000 m^3 apă reziduală). El permite să se obţină o ameliorare a creşterii iniţiale de culturi, o diminuare a formării nămolurilor în suspensii, o creştere a transmisiei de oxigen, o normalizare rapidă a mediului după şocul toxic, o diminuare de DBO (cerere biologică de oxigen) şi de DCO (cerere chimică de oxigen), nămoluri mai stabile la o concentraţie mai mare, o cantitate redusă de nămol mai uşor de deshidratat şi, deci, un consum mai mic de floculant, o cantitate mai mare de energie. În consecinţă, această vitamină permite o rentabilitate mai bună a staţiilor de epurare a apelor reziduale.

Informations Chimie, nr.320, aug.-sep.1990, p.221.

L.B.

Absorbant sintetic antipoluant

Frecvent, se produc nenumărate poluări mici în industrie, transport şi chiar în alte domenii particulare. Pentru a combate eficient şi rapid aceste poluări, s-a pus la punct un material care absoarbe uleiuri, hidrocarburi şi solvenţi graşi. Acest produs este compus din fibre sintetice neţesute, absolut hidrofobe şi oleofile, care prin capilaritate pot absorbi de 13-25 ori propria lor greutate uleiuri, hidrocarburi sau solvenţi graşi. Saturarea poate interveni în 2 s şi depinde de viscozitatea produsului absorbit.

Informations Chimie, nr.320, aug.-sep.1990, p.222.

L.B.

Recuperarea solvenţilor

Aparatul de distilare Roto permite transformarea solvenţilor impurificaţi şi a resturilor de cerneluri în solvenţi puri (distilaţi) şi reziduuri practic fără solvenţi (răşini, pigmenţi). Acesta constă dintr-o instalaţie compactă, care conţine o cuvă cu sistem de raclare, un condensator cu dispozitiv de securitate, cu posibilitatea de a fi completat cu o pompă cu vid, o pompă de umplere pentru solventul impurificat, un rezervor de distilat şi o pompă de distilat. Debitul instalaţiei depinde de natura solventului ce trebuie distilat, de temperatura de încălzire şi de conţinutul de impurităţi (cerneluri, dar şi apă). Randamentul de recuperare este de 90 - 98% din solventul utilizat. Instalaţia se poate utiliza şi la cerneluri sensibile cu lacuri pe bază de nitroceluloză utilizînd un vid la temperaturi inferioare, fără a produce reacţii termice ale nitrocelulozei.

Informations Chimie, nr.320, aug.-sep.1990, p.219.

L.B.

Procedeul DIPLO de fabricare a acidului fosforic

Societatea Rhône Poulenc a pus la punct procedeul DIPLO, pentru a îmbunătăţi procedeul de obţinere a acidului fosforic. Înainte de a introduce procedeul DIPLO, societatea utiliza un procedeu într-un singur rezervor, care cuprinde trei trepte principale. În prima treaptă, atacul cu acid sulfuric al rocii fosfatice se făcea într-un reactor răcit cu aer, necompartimentat, cu un agitator central şi cu un sistem foarte simplu de curăţire cu aer. Gipsul se filtra apoi pe o masă plată rotativă şi acidul fosforic se concentra într-un evaporator cu o treaptă, utilizînd un ciclu de circulaţie forţată, cu recuperarea acidului fosforic. Într-un proces cu un singur rezervor, trebuie găsit un compromis pentru trei criterii importante într-o singură treaptă. Dezvoltarea fosfatului determină randamentul şi dimensiunea reactorului: filtrarea nămolului determină eficacitatea de spălare şi dimensiunea filtrului; concentraţia de P_2O_5 determină necesarul de abur şi dimensiunea vasului de concentrare.

În general, se alege un consum rezonabil de acid sulfuric, cu un exces de sulfat de maximum 20 - 40 g/l, pentru a reduce cît mai mult posibil riscul de blocare a atacului; de asemenea, se alege o concentraţie de 20 - 30% P_2O_5, pentru o filtrare bună.

În procedeul DIPLO, condiţiile de prelucrare sînt îmbunătăţite prin alimentarea acidului sulfuric şi a rocii fosfatice în două rezervoare de serie. În primul rezervor, producţia şi viteza de filtrare sînt oprimizate prin menţinerea unei concentraţii scăzute de P_2O_5 - aceasta îmbunătăţind cristalizarea şi micşorînd pierderile prin cocristalizare. În al doilea rezervor, concentraţia sulfatului liber este redusă la minimum şi ridicată la maximum concentraţia de P_2O_5, prin adăugarea de fosfat şi acid sulfuric. Acest lucru este cunoscut ca efectul DIPLO. Extinderea acestui efect depinde de diferenţa de concentraţii din cele două rezervoare.

Phosphorus and Potassium, nr.170, nov.-dec.1990, p.28.

L.B.

Procedeu de purificare a ciclohexanului

Ciclohexanul, o materie primă importantă pentru industria nylon-ului se găseşte în cantităţi importante în gazele naturale lichefiate (GNL). Extragerea ciclohexanului din GNL, prin distilare convenţională este dificilă şi neeconomică deoarece sînt prezenţi şi izomerii heptanului care au puncte de fierbere aproape identice cu cele ale ciclohexanului.

Firma Philips Petroleum a elaborat şi a utilizat la scară industrială, un procedeu pe bază de distilare extractivă, utilizînd un solvent mixt (MIST) pentru separarea ciclohexanului de izomerii heptanului. În cadrul rafinăriei Philips Borger, Texas, fucnţionează în prezent o instalaţie de distilare extractivă cu o capacitate de producţie de 79 mii t. Această instalaţie funcţionează din aprilie 1990, cu probleme minime. Recuperarea curentă a ciclohexanului este în proporţie de 90%, iar puritatea de 99% faţă de procentele stabilite în proiect de 90 respectiv 98 % (în greutate). Pierderea de solvent este minimă, fiind mai mică de 0,001 % din cantitatea de solvent alimentată, deoarece acesta se reintroduce în proces.

Acest procedeu înlocuieşte procedeul convenţional, care utilizează, în plus, două reactoare şi cîteva coloane. Sînt deci realizate economii în urma excluderii acestor echipamente. Un alt avantaj al acestui procedeu constă în recuperarea suplimentară a 100 barili/zi ciclohexan de puritate înaltă. Aceasta a dus la un profit suplimentar de ~ 1mil.$/an.

Solventul MIST va putea fi utilizat şi la distilarea extractivă a altor produse. Separarea diferitelor produse cu puncte de fierbere apropiate se poate realiza utilizînd procedeul acesta. În testările preliminare s-a constatat că solventul MIST are caracteristici favorabile faţă de alţi solvenţi utilizaţi la distilarea extractivă.

Pentru un amestec de hidrocarburi cu 6 şi 7 atomi de carbon, din GNL, în tabelul 1 sînt date componentele şi punctele de fierbere ale acestora.

Tabelul 1

Componentele C_6 - C_7 din GNL

Componentă	Punctul de fierbere, K
2,2-dimetilpentan	352,2
2,4-dimetilpentan	353,5
Ciclohexan	353,8
2,2,3-trimetilbutan	353,9
3,3-dimetilpentan	359,1
2,3-dimetilpentan	362,8
2-metilhexan	363,0
3-metilhexan	365,0
N-heptan	371,4

Se observă că ciclohexanul, 2,4-dimetilpentanul (DMP) şi 2,2,3- trimetilbutanul au puncte de fierbere cuprinse între 353 şi 354°C. Aceasta exclude separarea acestor componente prin procedee convenţionale de distilare.

Limitările de bază ale experimentelor anterioare au constat în aceea că nu s-a găsit un solvent care să confere atît selectivitate mare cît şi procent înalt de recuperare a ciclohexanului din amestecul cu izoheptanul.

Astfel Nelson, pentru a separa amestecurile de ciclohexan şi 2,4- dimetilpentan, a folosit distilarea azeotropică, utilizînd clorură de etilenă sau triclorură de fosfor drept produs de antrenare. Cele mai bune rezultate, în acest caz, s-au concretizat în obţinerea unei purităţi de 95 % pentru ciclohexan şi o recuperare în proporţie de 87 % (în greutate). Needman a sugerat folosirea 2-pirolidonei drept solvent într-un procedeu de extracţie lichid/lichid. Experienţele însă au dovedit că, chiar adăugînd solventului cantităţi substanţiale de apă, acesta este complet miscibil în toate componentele, făcîndu-l neadecvat la extracţia lichid/lichid. Cine a propus utilizarea drept solvent, a sulfolanului pentru a separa naftenele de parafinele cu punct de fierbere apropiat. Procedeul este fezabil, dar nu este cel mai bun. Experienţele ulterioare au arătat că ciclohexanul are o solubilitate foarte scăzută în sulfolan, necesitînd o cantitate foarte mare de solvent în distilarea extractivă. Solventul MIST prezintă două avantaje importante:

1) nu conţine heteroatomi, ca de exemplu cei de sulf sau azot, (care ar putea contamina produsele);

2) coloana de stripare, pentru striparea ciclohexanului, poate funcţiona la o temperatură mai mică datorită presiunii parţiale mai mici a solventului.

Sînt descrise simulări ale procesului, pe computer şi studii asupra instalaţiilor pilot.

Hydrocarbon Processing, nr.5 mai 1991.

L.P.

Procedeu de generare a hidrogenului de înaltă puritate

Un nou procedeu de gazeificare în vederea producerii hidrogenului de înaltă puritate (H_2), denumit Hy TEX, va folosi o gamă largă de materii prime, care include gaze reziduale din rafinării. Vor fi obţinute, de asemenea, şi alte produse de rafinare cu o puritate mare, cu un cost semnificativ mai mic faţă de cele obţinute, folosind procedeele convenţionale şi totodată cu emisii poluante reduse (fără oxizi de azot sau de sulf) şi consum minim de apă.

În acest procedeu, fluxurile de gaze reziduale provenite din rafinărie (exemplu gazele reziduale provenite în strat fluidizat, din instalaţiile de hidrotratare şi din instalaţiile de cocsificare a gazelor reziduale), sînt alimentate în instalaţia de gazeificare fără nici o pretratare.

Prin procedeul Hy Tex se obţine hidrogenul necesar în rafinărie. Totodată procedeul este eficient din punct de vedere al costurilor atît pentru instalaţiile mari, cît şi pentru cele mici. Costurile construcţiei sistemelor Hy Tex sînt cu aproximativ 1/3 mai mici decît costurile sistemelor convenţionale de generare a hidrogenului.

Hydrocarbon Processing, mai 1991, p.174.

L.P.

Procedeu de reducere a reziduuriilor toxice provenite din rafinarea ţiţeiului

Prin procedeul PST (Petroleum Sludge Treatment) sînt reduse reziduurile toxice în proporţie de 85 % sau mai mult, recuperînd totodată ţiţeiul din acestea. Reziduurile sînt încălzite la presiune înaltă. Sub presiune, emulsia se scindează la temperaturi relativ scăzute, de aproximativ 350°C, şlamul separîndu-se în trei straturi distincte: ţiţei, apă şi solide. Separarea apare rapid în interiorul unui singur rezervor. Apoi, ţiţeiul şi apa pot fi recirculate în rafinărie, rămînînd doar partea solidă pentru tratare. Aceasta este toxică datorită conţinutului de crom şi plumb. Testele de laborator au confirmat că acest conţinut poate fi redus în proporţie de 85-90 %. Utilizînd sistemul PST, costul tratării poate fi redus între o cincime şi o zecime din costurile cunoscute în procedeele tradiţionale. În plus, procedeul PST se prevede să aducă beneficii, deoarece 10 % pînă la 40 % din şlam este ţiţei care se recuperează şi se reciclează în rafinărie.

Hydrocarbon Processing, mai 1991, p.173.

L.P.

Prelucrarea reziduurilor de PVC

Firma Chisso Corp. a pus la punct un nou procedeu de recuperare a clorurii de vinil monomer (VCM) din reziduurile rezultate din fabricarea policlorurii de vinil (PVC). În acest procedeu nu s-a urmărit numai recuperarea şi reciclarea VCM, ci şi reducerea drastică a emisiilor de VCM în timpul prelucrării reziduurilor.

Acest procedeu a depăşit aşteptările în ceea ce priveşte: calitatea produsului şi funcţionarea instalaţiei, iar necesarul de energie este mai scăzut decît cel prevăzut.

În timp ce conceptul de stripare cu abur a VCM din reziduurile de PVC, nu este nou, progresele făcute de tehnologia acestei firme cuprind echipament specializat compact şi "know-how" operaţional care evită degradarea la cald a policlorurii de vinil. Conţinutul de clorură de vinil din homopolimerii sau copolimerii acestuia, poate fi redus la un nivel mai mic decît 10 p.p.m. Procesul este continuu şi poate fi automatizat în totalitate, devenind o parte adiacentă atractivă pentru instalaţiile existente de fabricare a policlorurii de vinil.

Hydrocarbon Processing, mai 1991, p.168.

L.P.

Reglementări privind excesul de emisii NOx provenite de la arzător

Arzătoare cu emisii scăzute de NOx se evidenţiază prin următoarele caracteristici cunoscute: funcţionarea cu o cantitate mică de aer în exces, combustia gazului în etape şi recircularea gazelor evacuate. Emisiile de NOx sînt influenţate de temperatura de funcţionare a cuptorului, de aerul în exces, compoziţia combustibilului şi de temperatura aerului preîncălzit.

Spre deosebire de aceste arzătoare cu emisii reduse de NOx, arzătorul "Natural Draft Recirculation (NDR)", cu recirculare prin tiraj natural al firmei John Zing Co, nu necesită un ventilator extern pentru recircularea produselor de combustie. În schimb, arzătorul NDR utilizează energia cinetică a aerului şi a combustibilului şi forţa portantă a flăcării pentru a recircula produsele de combustie de la cuptor.

Combustibilii testaţi cu succes în arzător includ: gazele naturale şi amestecuri de hidrogen, metan, propan, propilenă, butan şi altele. Chiar şi cu un combustibil mai dificil, arzătorul NDR poate satisface cerinţele în ceea ce priveşte nivelul de NOx, utilizînd o cantitate mică de abur pentru intensificarea recirculării gazelor de evacuare. Testele efectuate la rafinăria de ţiţei Atlantic-Richfield (ARCO) de la Carson, California, dovedesc că arzătoarele din gama de mărime de 5 pînă la 15 mil. Btu/oră asigură nivele sub cele cerute de normele 1146 şi 1109 referitoare la emisiile NOx, întocmite de "California's South Coast Air Quality Management District. Norma 1146 limitează emisiile la 0,05 lb/mil. Btu, iar norma 1109 limitează emisiile, în instalaţiile mari, la 0,03 lb/mil.Btu.

Hydrocarbon Processing, mai 1991, p.153.

L.P.

Un nou lubrifiant pentru compresoarele cu piston

O serie de noi lubrifianţi pentru compresor, pe bază de polialchilen glicol este compatibilă cu catalizatorii utilizaţi în procedeele tipice din rafinărie, ca de exemplu reformarea şi hidrotratarea. Se prevede să beneficieze de aceştia rafinorii care utilizează procesele cu H_2 la presiune înaltă (exemplu în platformare). Lubrifiantul R-4 pentru compresor cu piston (UCON) pus la punct de firma Union Carbide, combină calităţile de lubrifiere deosebită cu compatibilitatea catalizatorului şi poate înlocui lubrifianţii pe bază de uleiuri

minerale şi diesteri, care pot conţine metale care otrăvesc catalizatorul, precum şi alţi contaminanţi. Alte caracteristici ale acestuia includ: lipsa de reziduuri, de formare a lacurilor şi solubilitate redusă a hidrogenului şi hidrocarburilor, indice de viscozitate deosebit, presiune scăzută a vaporilor, stabilitate oxidativă şi termică deosebită, lubrifiere deosebită, toleranţă pentru apă, conductibilitatea termică bună, compatibilitatea cu elastomerii, costuri reduse de întreţinere.

Hydrocarbon Processing, mai 1991, p.159.

L.P.

Utilizarea îngrăşămintelor naturale în Germania în vederea reducerii poluării

Într-un comunicat din 31 ianuarie 1991 al Ministerului Federal German pentru cercetare ştiinţifică, se menţionează că aproximativ 20 mil.t îngrăşăminte naturale pot fi utilizate în agricultură pentru reducerea emisiilor NOx în cuptoarele industriale. Acest anunţ s-a bazat pe experimentările care au avut succes în Institutul de tehnologii de prelucrare pentru protecţia mediului înconjurător, la Universitatea din Essen şi la firma Veba Kraftwerk Ruhr AG.

O instalaţie pilot care utilizează îngrăşăminte naturale pentru reducerea emisiilor de NOx a fost pusă în funcţiune în Veba încă din aprilie 1990. După cum menţionează Ministerul, s-a realizat o reducere a emisiilor de NOx în proporţie de 60 % şi această cifră va creşte odată cu optimizarea instalaţiei, care este în curs.

Îngrăşământul poate fi utilizat direct sub formă netratată sau poate fi prelucrat printr-un proces de separare a solidelor.

Testele au arătat că acesta poate fi utilizat ca agent de reducere în cuptoarele de ardere a ţiţeiului ca şi în generatoarele cu abur de ardere a cărbunelui.

Nitrogen, nr.190, martie/aprilie, 1991, p.9.

L.P.

Captarea platinei şi rodiului în instalaţiile de acid azotic

Deoarece în fabricarea acidului azotic, amoniacul este oxidat, platina şi rodiul se pierd lent din reţeaua catalizatorului.

Au fost încercate multe metode pentru recuperarea platinei şi a rodiului. Filtre din diferite materiale au fost plasate în aval de reţeaua catalizatorului pentru a reţine particulele solide de platină şi rodiu (ex. Monsanto's Brink filters). Mai tîrziu s-a descoperit că diferite aliaje ale paladiului au puterea de a extrage vaporii conţinînd platină, din fluxul de gaze. Mecanismul acestei extrageri a constituit subiectul multor controverse, menţinîndu-se, în principal, că în cursul reacţiei, oxidul de platină în fază gazoasă poate reveni la platină, care se depozitează din nou pe suportul catalizatorului sau este antrenat în flux putînd forma un aliaj cu paladiu, catalizînd formarea compuşilor valabili ai paladiului.

În anul 1968 un sistem original de captare aur/paladiu a fost pus la punct pentru recuperarea platinei. În aceea perioadă, acest procedeu era considerat cel mai eficient, deoarece recupera platina volatilizată. Totuşi, această tehnică este înlocuită în prezent la toate instalaţiile din Europa, prin sisteme fără aur datorită creşterii preţului aurului în ultima decadă, a dorinţei de a recupera platina la un nivel cît mai mare şi totodată datorită necesităţii unei metode mai economice de producere a îngrăşămintelor cu azot.

În afară de aliajul paladiu-nichel au fost folosite aliaje ale paladiului cu alte elemente din grupa paladiului: manganul, cromul, carbonul şi altele. Raportul preţului între platină şi paladiu determină dacă acest sistem este sau nu atractiv din punct de vedere economic. Însă, încă de la sfîrşitul anului 1989, preţul rodiului a crescut foarte mult, de la aproximativ 1270 $/troy oz la aproximativ 5400 $/troy oz. Atunci, acest sistem a devenit atractiv funcţie atît de rata recuperării platinei, cît şi a rodiului.

În aceste condiţii, au început din ce în ce mai mult, să fie căutate sisteme cu conţinut cît mai scăzut de rodiu, de exemplu platină/rodiu 95/5 în loc de 90/10.

Procedeul MTL al firmei Engelhard a devenit sistemul de recuperare cu eficienţa cea mai înaltă pentru mulţi ani. În acest procedeu este folosit sistemul cu suport din aliaj de paladiu cunoscut în Europa sub denumirea "Palladium Plus". Sistemul MTL (Mass Transfer Limited) a fost rezultatul unui program continuu de cercetare şi dezvoltare. Obiectivul principal în proiectarea sistemului de recuperare Engelhard este optimizarea eficienţei economice a recuperării platinei pentru instalaţiile de acid azotic cu cea mai înaltă performanţă în prezent. Ca rezultat, recuperarea în proporţie de 85 % este obişnuit atinsă, uneori, chiar în arzătoarele la presiune înaltă.

Tehnologia a fost brevetată de firmele: Degussa AG (Hanau, Germania), Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. (Tokyo, Japonia) şi Hindustan Platinum Private Ltd. (Bombay, India). Reţelele MTL constau din sîrme de aliaj al paladiului (fără aur) cu specificaţii dimensionale exacte. Pentru instalaţii la presiune medie, un pachet tipic poate conţine trei reţele cu greutăţi specifice diferite. Reţeaua cea mai grea este plasată la partea superioară pentru a intercepta concentraţia relativ înaltă a platinei din fluxul de gaze. Urmează celelalte în ordinea greutăţii şi a scăderii concentraţiei metalului. Foliile de reţele din paladiu sînt separate prin reţele din aliaj rezistente la temperaturi înalte. Platina volatilizată în timpul catalizei este transportată prin fluxul de gaze la suprafaţa reţelei MTL ajungînd în final la aliajul de paladiu. La sfîrşitul ciclului catalitic pachetul MTL este returnat sistemului Engelhard pentru rafinare şi regenerare. Pierderea de platină prin ardere, depinde, în mare măsură, de temperatura de funcţionare şi de încărcarea cu azot. În sistemele de ardere cu presiune medie, nivelul de recuperare acceptabil este între 75 şi 85 %. Nivelul de recuperare este deosebit de sensibil la eficienţa sistemului de captare. Engelhard pune la dispoziţie unele dintre cele mai eficiente proiecte disponibile. De exemplu se consideră următoarele condiţii pentru un arzător la presiune medie: presiune 4 bari, diametrul 2,8 m, temperatura 880°C, încărcare azot 14 t/Nm^2, pe zi. În aceste condiţii, se produc 48.000 t acid 100 % într-un ciclu de 120 zile, cu o pierdere de metal preţios din reţeaua catalizatorului, de 8 200 g. Pentru sistemele de ardere la presiune înaltă, scăderea presiunii într-un sistem de captare, poate fi destul de mare. Instalaţiile din S.U.A. funcţionează în general în gama 8-12 bari. Ca rezultat aladiul din reţeaua captatoare tinde să se topească, iar nivelul maxim posibil în recuperarea platinei tinde să fie micşorat. De aceea, în instalaţiile care funcţionează la presiune înaltă, recuperarea a fost limitată între 55 şi 65%. Pentru a depăşi această limitare, Engelhard a creat un sistem unic cunoscut sub denumirea LPMTL specific pentru instalaţiile care operează la presiune înaltă.

Acest sistem poate reduce efectul căderii presiunii pînă la 70 %, făcînd posibilă stabilirea unei rate înalte de recuperare la nivelul arzătoarelor care funcţionează la presiune înaltă. Firma Degussa îşi concentrează în prezent eforturile de cercetare în direcţia măririi rentabilităţii reţelelor din aliaje ale paladiului şi a studiat posibilitatea folosirii sitelor compozite şi efectul modificării reţelelor astfel încît reţelele mai dense să fie plasate la partea inferioară şi cele uşoare deasupra.

Firma Johnson Matthey a început să producă reţele de captare "Getter" pe bază de licenţă, de la firma Degussa care erau constituite din 20 % aur şi 80 % paladiu. La începutul anilor '80, această firmă a dezvoltat sisteme proprii de captare şi anume un pachet captator pliant divizat în patru segmente solidarizate cu sîrmă Megapyr. Astfel, fiind pliat, pachetul are doar 1/4 din mărimea sa iniţială. Cea mai recentă dezvoltare a acestei firme, sistemul PLUS-PAC are următoarele caracteristici: este furnizată ca o unitate integrantă sigilată, protejată de pereţi de susţinere din oţel inoxidabil şi este alcătuit din patru segmente unite prin bucle de sîrmă de oţel rezistentă la căldură. Acest sistem nu conţine aur, constînd, în cea mai mare parte, din paladiu şi realizează o eficienţă a recuperării de 70-85 % în comparaţie cu sistemele de captare

aur-paladiu a-căror eficienţă a recuperării este de numai 50-65 %.

Firma Monsanto-Enviro Chem utilizează de pe la începutul anilor '60 filtre de recuperare a platinii "Monsanto Brink" în instalaţiile de HNO_3. Considerate de Monsanto ca sisteme complementare ale sistemului "Getter", servesc la recuperarea platinei sub formă de pulbere, mai degrabă decît platină volatilă care este forma principală a platinei captate de sistemul "Getter". Folosind ambele tipuri de instalaţie de captare pot fi colectate cantităţi mai mari de platină. Durata de viaţă a filtrelor Brink de recuperare a platinii variază între 4 şi 9 luni, majoritatea funcţionînd cel puţin 6 luni. Momentul schimbării acestora cu un nou set depinde de mişcarea presiunii maxim admise, de eficienţa recuperării şi de costul platinei din proces. În urma unei serii de teste făcute în instalaţiile Monsanto, sub condiţii riguros supravegheate, s-a obţinut recuperare catalitică globală de cel puţin 55-60 %.

Filtrele de recuperare a platinii "Brink" utilizează o fibră ceramică specială (în loc de fibră de sticlă) cu un punct de topire de peste 3000 °F pentru a preveni topirea şi sinterizarea fibrelor dacă condiţiile filtrului sînt favorabile pentru reacţiile secundare ale amoniacului şi oxizilor de azot, care au loc la 356°F în prezenţa platinei. Unele instalaţii au avut probleme cînd s-au utilizat fibre de sticlă pentru filtrele de recuperare a platinei. Dacă apare o reacţie secundară la nivelul platinei colectate pe filtru, temperatura mai înaltă poate topi sticla şi se crează găuri în stratul de fibre. Aceasta duce la infiltrarea gazelor şi la o colectare redusă de platină. În multe instalaţii se înlocuieşte materialul de etanşare a filtrelor de recuperare a platinei folosind straturi de material Fiberfrax produse de Carborundum (în prezent SOHIO) care sînt mai ieftine, în locul materialului Monsanto. În urma cecetărilor însă, s-a constatat că utilizînd tehnicile Monsanto se obţine o densi' te mărită, o umplere mai uniformă şi o etanşeitare mai bună a marginilor, ceea ce asigură o distribuţie şi performanţă mai bune a gazului precum şi o recuperare mai eficientă a platinei.

Nitrogen, nr.190, mar./apr. 1991, p.16.

L.P.

Reproiectarea instalaţiilor ineficiente de uree

Deşi multe instalaţii de uree construite în ultimii ani utilizează una din versiunile procedeului de stripare, există încă un număr considerabil de instalaţii care folosesc vechiul procedeu de recirculare a carbamatului. Acest procedeu nu mai corespunde standardelor actuale de eficienţă în instalaţiile moderne din cauza conversiei inferioare per-trecere în reactorul de uree şi a recuperării căldurii interne mai scăzute. Totuşi multe instalaţii sînt încă în funcţiune şi deşi nu au în perspectivă îmbunătăţirea parametrilor, cheltuielile cu înlocuirea acestora cu instalaţii complet noi, adesea nu pot fi justificate. Această situaţie se întîlneşte în special în ţările în curs de dezvoltare, unde finanţarea pentru noi proiecte constituie o problemă deosebită.

Conversia scăzută per-trecere în reactorul de uree, cantitatea mare de carbamat care este descărcată din reactor odată cu produsul, presupun utilizarea unor cantităţi mari de abur pentru separarea carbamatului nereacţionat din soluţia de uree şi o mare cantitate de apă de răcire pentru reconstituirea carbamatului de amoniu din produsele de descompunere pentru a fi recirculat în reactor. Rata conversiei atinsă în reactorul de uree depinde de condiţiile din interiorul reactorului. Reactoarele din instalaţiile de uree pe baza procedeelor convenţionale funcţionează la o rată a conversiei per-trecere în intervalul 58-68 %. În contrast, Urea Technologies Inc.(UTI) are un proiect de reactor izotermic în contracurent care poate funcţiona la o conversie per-trecere de 75 %. Dacă se consideră că, producîndu-se 720 t/zi uree într-o instalaţie care funcţionează la o conversie per-trecere de 60 %, aproximativ 42 m^3/h soluţie de carbamat neconvertit trebuie să fie recirculat la reactor, în timp ce la aceeaşi capacitate a instalaţiei care funcţionează la o conversie per-trecere de 75 %, cantitatea de carbamat se va reduce la 21 m^3/h. Deşi consumul de abur este proporţional cu cantitatea de carbamat care trebuie să fie descompus, o rată înaltă a conversiei în reactor are un efect avantajos asupra necesarului de abur. Se reduce, de asemenea, cantitatea de energie electrică necesară pentru pompe în vederea reconstituirii carbamatului care se recirculă în bucla de sinteză. Firma UTI a optimizat, de asemenea, şi alte părţi din instalaţie pentru recuperarea şi reutilizarea căldurii, la nivel scăzut, de la condensarea carbamatului din fluxul procesului de încălzire mai degrabă decît prin creşterea nedorită a cantităţii de abur de presiune joasă. În procedeul UTI, aproximativ 70 % din căldură provenită din condensarea carbamatului este astfel utilizată încît realizează economii în necesarul de abur.

În ultimii zece ani UTI a reproiectat opt instalaţii de uree convenţionale în S.U.A., Argentina, Pakistan şi India astfel încît să funcţioneze pe baza procedeului nou de recirculare a căldurii. Aceste instalaţii au capacităţi între 300 t/zi şi 1500 t/zi uree. În articol sînt descrise principalele schimbări introduse în reproiectarea acestor instalaţii.

Pentru fiecare 60 tone uree produse, se formează 18 tone apă în reactorul de uree. Această apă tehnologică, contaminată cu amoniac, dioxid de carbon şi uree, trebuie să fie descărcată din sistem în mod continuu astfel încît să fie menţinut echilibrul apei în instalaţia de uree. Apa reziduală este tratată într-o instalaţie de stripare pentru a produce un efluent cu mai puţin de 5 p.p.m. amoniac şi uree reziduale. Amoniacul şi ureea de la instalaţia de stripare sînt reciclate în instalaţia de uree pentru completa recuperare.

Eficienţa reproiectării instalaţiei de uree este substanţial mărită dacă firma UTI are în funcţiune continuu un analizor pentru soluţia de carbamat recirculată şi un sistem de optimizare pe calculator. Analizorul contribuie la determinarea continuă a raportului H_2O:CO_2 în soluţie şi împreună cu calculatorul, determină compoziţia exactă a soluţiei de carbamat (NH_3, CO_2 şi H_2O) % în greutate.

Pe baza acestor informaţii importante şi a altor date colectate pe computer, se calculează echilibrul foarte precis al materialelor din reactor, ca şi raportul molar NH_3/CO_2 şi H_2O/CO_2 precum şi conversia per-trecere în reactor. Sistemul software realizează aceste determinări aproximativ de trei ori pe minut şi un set de informaţii este expus pe video-computer.

Nitrogen, nr.190, mar./apr.1991, p.31.

L.P.

Elastomeri termoplastici

Principalele grupe de elastomeri termoplastici (TPE) sînt următoarele: stiren oligobloccopolimerii (TPE-S), compuşii olefinici (TPE-O ai căror încadrare în categoria TPE este problematică), compuşii copoliesterici (TPE-E), compuşii copoliamidici (TPE-A) şi compuşii uretanici (TPE-U). Conform standardelor, elastomerii se deosebesc într-o mare măsură de TPE, în ceea ce priveşte proprietăţile acestora. Curbele modul-temperatură ale TPE sînt caracterizate prin două puncte de rouă, temperatura de vitrifiere, Tg, trebuie să fie cît mai mică şi temperatura de topire, Tm trebuie să fie cît mai mare. Cu cît diferenţa dintre aceste temperaturi este mai mare, cu atît domeniul de utilizare al TPE este mai vast. O altă caracteristică importantă a TPE este perioada scurtă de revenire după întindere. Se cercetează noi posibilităţi de optimizare a propietăţilor TPE şi metode noi de cuplare între elstomeri şi materialele termoplastice, astfel încît să se înregistreze perioade cît mai scurte de relaxare a acestora. TPE-S, cel mai vechi tip de TPE, este asemănător cauciucului natural şi este mai puţin costisitor.

Se prevede ca domeniul de utilizare a acestuia să se extindă în special datorită îmbunătăţirii tehnicilor de compoundare şi de modificare cu poliamide şi poliesteri. Prin prelucrare se obţin tipuri de TPE-S cu proprietăţi optime, avînd o duritate între 30 Shore A şi 65 Shore D. În prezent TPE-S se foloseşte la fabricarea tălpilor pentru încălţăminte, etanşări pentru recipienţi, componente de aparatură

poate fi utilizat la temperaturi între 80-120°C.

Compuşii olefinici TPE-O constau din EPM, respectiv EPDM reticulate cu poliolefine precum şi EPM respectiv EPDM-PP sau EPDM-PE. În general nu se face o delimitare între aceste două clase de TPE-O (reticulate sau nereticulate). Firma Monsanto ocupă primul loc pe plan mondial în ceea ce priveşte aceste tipuri de TPE. Specialiştii firmei BASF au pus la punct un procedeu prin care se pot stabili proprietăţile EPDM-PP chiar în reactor. Acesta prezintă o tenacitate deosebită în condiţii de temperatură redusă şi rezistenţă la comprimare.

Copoliesterii termoplastici (TPE-E) sînt folosiţi în paralel cu cauciucurile natural şi sintetic, ca înlocuitori ale unor materiale plastice, ale unor metale, a pielei sau sticlei. Datorită durităţii lor, care variază între 88 Shore A şi 82 Shore D, TPE-E pot înlocui cauciucul sau unele materiale termoplastice. TPE-E au un coeficient de întindere mai redus decît elastomerii. Este foarte uşor şi rezistă la temperaturi de pînă la 150°C.

Compuşii copoliamidici (TPE-A) reprezintă o categorie de TPE mai nouă. Duritatea acestora variază între 60 Shore A şi 75 Shore D, rezistenţa la încovoiere este înaltă (60 mil.flexiuni). Rezistă la uleiuri şi carburanţi dar nu rezistă într-un domeniu larg de temperaturi (-40 pînă la 80°C).

Printre realizările mai noi în domeniul TPE se poate menţiona produsul Alcryn al firmei Du Pont pe bază de EVM + PVDC. Este un amestec polimeric amorf, are aspectul cauciucului natural, nu este încă utilizat pe scară largă. Au fost obţinute şi tipurile TPE-NR, TPE-NBR (Geolast, Monsanto), TPE-BIIR (Trefsin, Exxon). Este important că la fabricarea acestor tipuri de TPE, matricea de cauciuc este reticulată. Alte tipuri TPE sînt NBR-PUC cît şi cele pe bază de PUCC (Flexel, Goodrich). Specialiştii firmei Du Pont au propus un nou tip de TPE (care nu a fost încă introdus pe piaţă).

Aceasta este o componentă NBR, care se introduce într-o matrice poliamidică. Cele două componente se reticulează în anumite condiţii termice.

Kunststoffe 80, 1990, oct.nr.10, p.1210.

L.P.

Cooperare-Dezvoltare

Societatea Akzo a dat în funcţiune, la Cologne, o nouă instalaţie pentru producerea tiuramului (accelerator pentru industria cauciucului). Pînă în prezent, uzina din Cologne a produs numai sulfură de carbon, rodamide, hidrogen sulfurat. Tiuramul, compus organic cu sulf al sulfurii de carbon şi aminelor, se fabrică după un nou procedeu, pus la punct de societatea Akzo. Investiţiile totale sînt de 45 mil.Dm, iar capacitatea instalaţiei va fi de 12 800 t/an.

Europa Chemie, nr.36, sep., 1990, p.7.

L.B.

Societatea Carbo - Tech Rütgers Aktivkohle GmbH a început construirea unei instalaţii pentru producerea cocsului activat. Acesta este utilizat, în special, pentru desulfurarea şi îndepărtarea oxizilor de azot din gazele reziduale. De asemenea, substanţa se poate utiliza şi ca produs intermediar pentru obţinerea carbonului activ. Instalaţia va avea o capacitate de 10 000 t/an şi este proiectată să intre în funcţiune în anul 1991.

Europa Chemie, nr.47, nov. 1990, p.9.

L.B.

În Belgia, la Geal, societatea Amoco va construi o instalaţie pentru producerea anhidridei trimetilice, cu o capacitate de 23000 t/an. Această instalaţie va intra în funcţiune în anul 1993 şi va utiliza procedeul de oxidare Mid Centry, pus la punct de Amoco Chemical într-o versiune care va permite reducerea la minimum a reziduurilor apoase şi gazoase.

Informations Chimie nr. 320, aug.-sep. 1990, p.122.

L.B.

O nouă instalaţie pentru separarea aerului, în valoare de 110 mil.DM, va fi construită de societatea Messer Griesheim GmbH. Ea va intra în funcţiune în anul 1994 şi va avea o capacitate de 20 000 m^3 oxigen şi 60 000 m^3 azot/h.

Europa Chemie, nr.46, nov.1990, p.11.

L.B.

Societatea Dow Chemical a prevăzut să construiască o nouă instalaţie pentru producerea etilenaminelor la Freeport, Texas. Instalaţia va avea o capacitate de 27 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1992.

Informations Chimie, nr.320, aug.-sep.1990, p.122.

L.B.

La complexul industrial Chemlon, societatea Zimmer AG din Frankfurt am Main va construi o instalaţie pentru producerea poliamidei 6, cu o capacitate de 50 t/zi, şi o instalaţie pentru recuperarea caprolactamei. Instalaţiile vor costa 65 mil.DM şi vor intra în funcţiune în anul 1992.

Europa Chemie, nr. ?, oct.1990, p.15.

L.B.

Societatea franceză L'Air Liquide va construi în Germania o instalaţie pentru producerea oxigenului, azotului şi argonului, care va avea o capacitate de 350 t/zi. Instalaţia, care va costa 160 mil FF, va intra în funcţiune în anul 1992.

Europa Chemie, nr.49, dec. 1990, p.9.

L.B.

În Africa de Sud, societatea Sasol a anunţat că va construi o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 240 000 t/an. Aceasta va înlocui o instalaţie mai veche care producea numai 70 000 t/an. Ea va intra în producţie în anul 1993 şi se presupune că atunci Africa de Sud nu va mai importa amoniac.

Fertilizer International nr. 289, sep.1990, p.29.

L.B.

Societatea Queensland Fertilizer Pty Ltd. va construi în Australia, o instalaţie pentru producerea amoniacului/uree care va costa aproximativ 55 mil dolari australieni. Instalaţia va produce 138 000 t/an uree şi 35 000 t/an amoniac anhidru. Ea va intra în funcţiune în anul 1992.

Fertilizer International nr.286, iun.1990, p.18.

L.B.

Cea mai mare instalaţie de producere a îngrăşămintelor cu potasiu din China, va fi extinsă de la o capacitate de 20 000 t/an la o capacitate de 1 mil t/an. Lucrările vor începe în anul 1992 şi se vor termina în anul 1995. Investiţiile sînt estimate la 1,6 mrd. yeni.

Phosphorus and Potassium, nr.170, nov.-dec.1990, p.9.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea fosfatului de diamoniu şi a îngrăşămintelor NPK a fost dată în funcţiune de societatea Sino-Arab Fertilizer Company. Ea este amplasată în provincia Hebei, China, şi are o capacitate de 480 000 t/an DAP şi 600 000 t/an NPK şi a costat aproximativ 50 mil dolari.

Phosphorus and Potassium nr.170, nov.-dec. 1990, p.9.

L.B.

Pakistan şi Siria vor coopera pentru a construi, în Damasc, o nouă instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor fosfatice. Instalaţia va avea o capacitate de 300 000 t/an, va utiliza rocă fosfatică din Siria şi va costa aproximativ 200 mil dolari.

Phosphorus and Potassium, nr.170, nov-dec.1990, p.11.

L.B.

Societatea John Brown Engineering a încheiat un contract în valoare de 155 mil. dolari pentru a extinde instalaţia de producere a metilmetacrilatului de la Teesside, Marea Britanie, a societăţii ICI. Aceasta va include şi o instalaţie pentru recuperarea acidului sulfuric, care se va utiliza pentru producerea MMA. Recuperarea acidului sulfuric va elimina evacuarea reziduurilor de acid şi va reduce cantitatea de sulfat de amoniu obţinută ca produs secundar.

Fertilizer International, nr.292, dec.1990, p.17.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiul termodinamic al celor trei izomeri ai dihidroxibenzenului. Acest studiu a permis determinarea entalpiilor de combustie, de sublimare, de fuziune şi de tranziţie a 1,2-; 1,3- şi 1,4-dihidroxibenzenului. Tehnicile utilizate au fost coulometria de combustie a unor cantităţi mici de substanţă, calorimetria de modificare de stare (sublimare), analiza termică diferenţială şi măsurarea capacităţilor calorice. Ansamblul de rezultate experimentale a permis punerea în evidenţă a existenţei unei legături de hidrogen intramolecular în izomerul orto, precizarea stabilităţii relative a celor trei molecule de dihidroxibenzen şi determinarea, plecînd de la entalpia de sublimare a unei valori energetice pentru legăturile intermoleculare. De asemenea, s-au determinat energia de conjugare experimentală şi entalpia de atomizare din care s-a calculat entalpia legăturii intramoleculare C_b-OH.

SABBAN,R şi BULUKU,E.N.L.E., Can.J.Chem., 69, nr.3, mart.1991, p.481.

T.S.

Studiul termodinamic al aliajelor K-Pb-Sn şi Rb-Pb-Sn. Operînd la 606°C şi, în general, cu compoziţii atomice în metal alcalin sub 10% au fost măsuraţi coeficienţii de activitate ai metalelor alcaline în aliaje K-Pb-Sn şi Rb-Pb-Sn. S-au realizat experienţe într-o celulă de concentraţie de metal alcalin, în care s-a înlocuit electrolitul solid β-Al_2O_3 prin potasiu şi rubidiu. S-a utilizat o tehnică de titrare coulometrică pentru a genera, pe cale electrochimică, metalul alcalin în aliaje Pb-Sn. Rezultatele indică faptul că pentru aliajele de potasiu şi rubidiu, atunci cînd compoziţia solventului este variată de la staniu pur la plumb pur, lichidul devine mai asociat, ceea ce sugerează formarea speciilor complexe.

TUMIDAJSKI,P.J., Can.J.Chem., 69, nr.3, mar.1991, p.458.

T.S.

Studiu calorimetric asupra unor amestecuri binare formate din 1-clor-naftalină + cetone alifatice. Cercetarea prezentată face parte dintr-un program vast de studii privind entalpiile de exces ale unor amestecuri binare conţinînd drept component comun 1-clornaftalina. Drept al doilea component s-au luat în consideraţie cinci cetone: 2-propanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 2-octanona şi 2-undecanona. Determinările au fost efectuate la 298,15 K şi presiune atmosferică, cu un microcalorimetru cu flux. Asupra datelor experimentale pentru entalpiile de exces a fost aplicată relaţia termodinamică Redlich-Kister. Parametrii ajustabili din relaţie au fost determinaţi prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate. Dintre cele cinci amestecuri studiate, patru s-au dovedit a fi exotermice, şi numai un amestec (1-clornaftalina + 2-propanona) prezintă valori slab pozitive pentru entalpiile de exces. Curbele pentru entalpiile de exces în fază lichidă pentru amestecurile de 1-clornaftalină + cetonă ca funcţie de fracţia molară manifestă alură simetrică, cu tendinţe negative în concordanţă cu creşterea lungimii catenei din cetonă. Efectul steric cauzat de lungirea catenei din molecula de cetonă reduce posibilitatea unei autoasocieri a celui de al doilea component, datorită mai ales interacţiunilor dintre grupele C=O, justificîndu-se astfel o contribuţie mai negativă la energia totală.

COMELLI,F., Chim.Ind.(Milano),73,nr.4, apr.1991, p.269.

E.B.

Adsorbţia perechilor de ioni tetrahexilamoniu-albastru de bromtimol la interfaţa cloroform-apă. S-au utilizat membrane poroase ca separatori de fază pentru a studia adsorbţia cationului tetrahexilamoniu (Q^+), anionului albastru de bromtimol (HB^-) şi perechilor de ioni (QHB) care se formează între aceştia la interfaţa lichid-lichid a unui amestec de cloroform şi soluţie apoasă tampon, supus unei agitări intense. Izotermele de adsorbţie a celor trei specii se supun ecuaţiei Langmuir. Anionul HB^- este adsorbit mult mai puternic decît perechea de ioni QHB. Tehnica membranei poroase permite măsurarea rapidă a adsorbţiei simultane a celor două specii HB^- şi QHB care permite studierea adsorbţiei lor competitive. În timp ce QHB este adsorbit în prezenţa unui exces de HB^-, concentraţia interfacială saturată (monostrat) a QHB şi de asemenea, logaritmul constantei de echilibru de adsorbţie a QHB descresc linear cu creşterea concentraţiei interfaciale a anionului HB^-. Această observaţie demonstrează cantitativ coadsorbţia competitivă directă a QHB şi HB^- pentru spaţiul disponibil la interfaţă şi, de asemenea, modificările proprietăţilor adsorbante ale interfeţei datorită prezenţei anionului HB^- adsorbit.

AMANKWA,L şi CANTWELL,F., Can.J.Chem., 69, nr.1, ian.1991, p.88.

T.S.

Adsorbate fizice şi chimice ale esterului metilic al acidului p-hidroxibenzoic pe silice ca un nou tip de pro-medicament. Ca suporturi pentru adsorbatele fizice şi chimice ale esterului metilic al acidului p-hidroxibenzoic s-au utilizat silice poroasă (KG 100) şi neporoasă (Aerosil 0X50). Adsorbatele fizice s-au preparat prin sedimentarea cu ajutorul solventului şi adsorbatele chimice prin formarea legăturilor =Si–O–C= dintre moleculele de ester metilic al acidului p-hidroxibenzoic (EMAPHB) (via legăturile de hidroxil) şi suprafaţa silicei activate (clorurate prin $SOCl_2$). Adsorbatele fizice ale EMAPHB, neporoase, pot fi complet desorbate prin tratament termic în timpul termogravimetriei (TG) şi, respectiv, prin calorimetrie de baleiaj diferenţială (CBD). Pe silicea poroasă, totuşi, o parte din adsorbatele fizice ale esterului metilic al acidului p-hidroxibenzoic sînt adsorbate chimic printr-o reacţie de condensare dintre grupările de silanol de suprafaţă şi grupările hidroxil ale medicamentului, la aprox.250°C. Reactivitatea silicei poroase este atribuită captării medicamentului în structura porului şi structura foarte dezordonată a suprafeţei acestei silice cu o dimensiune fractală de D = 2,54 manifestînd efecte catalitice asupra adsorbţiei chimice. Aceste efecte, proprietăţi catalitice ale suportului poros, au fost confirmate prin rezultatele degradării termice a adsorbatelor chimice corespunzătoare. Adsorbatele chimice au prezentat diferenţe însemnate pe silice poroasă şi neporoasă, în privinţa ordinului de reacţie, vitezei de reacţie, energiei de activare şi factorilor de frecvenţă. Diferenţe însemnate privind semnalele TG şi CBD ale stărilor adsorbate fizic şi ale celor adsorbate chimic s-au obţinut numai în cazul suporturilor neporoase.

VON SRCIC, S. şi RUPPRECHT, H., Pharm.Ind., 1991, nr.1, ian., p.78.

M.M.

Selectivitatea în produs influenţată de specii cationice la reducerea electrochimică a CO_2 şi CO pe un electrod de cupru. Autorii, în lucrări precedente, au arătat pentru prima dată că cuprul metalic este un electrocatalizator eficient pentru reducerea de CO şi CO_2 la CH_4, C_2H_4 şi alcooli. Electroreducerea CO_2 pe Cu are loc prin formarea intermediară de CO adsorbit pe electrod. Selectivitatea în produs este puternic afectată de specii cationice ale electrolitului apos. În prezentul studiu s-au folosit soluţii apoase de carbonaţi acizi ai unor metale alcaline. Pe lîngă specia cationică, influenţă asupra selectivităţii are şi concentraţia de HCO_3^-. În cazul electrolitului cu Li^+, prevalează evoluţia de H_2 asupra reducerii de CO_2 care este, însă, favorizată de soluţiile cu Na^+, K^+ şi Cs^+. Cu creşterea mărimii cationului formarea de C_2H_4 devine mai mare decît cea de CH_4. Variaţia selectivităţii în produs, legată de specia cationică, este raţionalizată de potenţialul planului Helmholtz exterior. Variaţia acestui potenţial este în concordanţă cu gradul adsorbţiei specifice:

adsorbţia specifică a Li^+ este cea mai mică, iar a Cs^+ cea mai mare. Se remarcă că variaţia cationilor afectează în mod similar distribuţia produselor provenite de la reducerea atît a CO cît şi a CO_2. Acest fapt indică validitatea modelului adsorbţia specifică/potenţialul planului Helmholtz exterior. De asemenea poate confirma formarea intermediară a CO în cursul reducerii de CO_2. Ţinînd seamă că H^+ este o specie cu sarcină, concentraţia în H^+ la electrod depinde de potenţialul planului Helmholtz exterior. Ca urmare, o diferenţă de pH la electrod va conduce la o variaţie a selectivităţii în produs.

MURATA,A. şi HORI,Y., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.1, ian.1991, p.123.

E.B.

Studiul chimic şi cinetic asupra oxidării omogene în fază gazoasă a alcanilor inferiori. Un studiu experimental detaliat asupra oxidării propanului în fază gazoasă omogenă la 350°C şi la presiune subatmosferică a fost întreprins în scopul identificării şi dozării produselor primare principale ale reacţiei. Rezultatele experimentale au fost interpretate printr-un mecanism radicalic în lanţ dedus din aceste rezultate şi din estimarea constantelor de viteză ale proceselor elementare, obţinute prin metode termochimice. Rezultatele obţinute sînt comparate cu cele pentru izobutan. Ca şi în cazul izobutanului, predominant se formează o olefină conjugată (propenă) şi oxidul acestei olefine (oxid de propenă). Au putut fi puse în evidenţă similitudini substaţiale între oxidarea izobutanului şi cea a propanului, care atestă valabilitatea rezultatelor obţinute.

VOGIN,B., BARONNET,F şi SCACCHI,G., Can.J.Chem., 69, nr.1, ian.1991, p.43.

T.S.

Cinetica sintezei metanolului la presiune joasă în prezenţa unui catalizator industrial polonez de cupru-zinc-aluminiu. Din cercetările efectuate la scară de laborator s-a tras concluzia că în prezenţa catalizatorului polonez industrial care conţine aproximativ 65% CuO,25% ZnO şi 7,5% (în greutate) Al_2O_3 şi are activitate medie stabilă, fiind folosit anterior timp de un an într-o instalaţie industrială, metanolul se formează direct din dioxid de carbon şi nu din CO, conform ecuaţiei: $CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O$. Prezenţa CO este însă utilă avînd în vedere termodinamica reacţiei, deoarece echilibrul reacţiei principale se deplasează în direcţia dorită prin conversia CO cu vapori de apă. Sinteza metanolului exclusiv din CO_2 şi H_2 decurge cu randamente bune rezultînd produs de puritate avansată - un aspect important pentru aplicare industrială. Determinările cinetice au demonstrat că ecuaţiile de tip Langmuir-Hinshelwood descriu în mod corespunzător cinetica reacţiei studiate.

SKRZYPEK,J., LACHOWSKA, M., MOROZ, H. şi MUSKALA, A., Przem.Chem., 69, nr.8, aug.1990, p.355.

T.A.

Cinetica eliberării compuşilor cu azot la hidrolichefierea cărbunelui. Influenţa temperaturii. S-a studiat experimental şi teoretic cinetica eliberării compuşilor cu azot în timpul lichefierii cărbunelui, ţinîndu-se seamă de influenţa temperaturii. Experimentările au fost efectuate la temperaturile 360, 400, 450 şi 470°C, temperaturi care cuprind un cîmp mai larg decît cel de strict interes în procesul de lichefiere; rezultatele obţinute sînt deci utile pentru înţelegerea fenomenelor de depolimerizare în condiţiile reale de funcţionare a procesului industrial de lichefiere. Testările au fost efectuate într-o autoclavă cu agitare, cu cărbune Ilinois nr.6 şi tetralină ca donor de hidrogen, în prezenţă de hidrogen gazos, la presiune totală de 150 barr. Probele de fază lichidă au fost prelevate periodic în timpul lichefierii şi analizate prin cromatografie de gaze, cu un cromatograf echipat cu un detector NP selectiv faţă de compuşii cu azot. Rezultatele experimentale au fost exprimate sub formă de procente de dezazotizare în funcţie de timp. Pentru interpretarea lor s-a stabilit un model cinetic care descrie cinetica depolimerizării cărbunelui şi, totodată, şi cinetica eliberării compuşilor cu azot. Modelul se bazează pe ipoteza că eliberarea produselor primare de lichefiere, adică a celor care nu au fost supuse unor reacţii ulterioare este un fenomen de suprafaţă care se produce la interfa a lichid/solid a cărbunelui. Una din consecinţele teoretice ale mod elului cinetic propus este că cinetica de eliberare a compuşilor primari cu azot are un comportament de ordinul unu cu constanta de timp, care este egală pentru toţi compuşii. Date experimentale rezultate concordă bine cu modelul cinetic şi permit evaluarea constantei cinetice a procesului şi dependenţei sale de temperatură.

GIOIA,F., CASTELLANETA,S. şi MURENA,F., Chim.Ind.(Milano), 73, nr.2, febr.1991, p.97.

E.B.

Reacţia (ariltio) trimetilgermanilor cu diferiţi haloalcani. Efectul steric asupra mecanismului de reacţie. A fost efectuat un studiu cinetic cu privire la reacţiile (ariltio) trimetilgermanilor cu diferiţi haloalcani in vederea examinării unui posibil proces de 5-coordinare pentru reacţii şi pentru a examina totodată ionizarea unimoleculară a haloalcanilor, alţii decît l-aril-l-brometan, în condiţii de reacţie tipică de ordinul doi. S-a stabilit că atacul nucleofilic bimolecular al atomului de sulf reprezintă mecanismul reacţiilor cu haloalcani normali. Acest mecanism deviază de la atacul bimolecular la o ionizare unimoleculară a haloalcanilor în funcţie de natura grupelor aril, cu o creştere a împiedicării sterice. Reacţiile haloalcanilor secundari urmează un mecanism de ionizare unimoleculară. Este relevată universalitatea mecanismului de ionizare unimoleculară. Împiedicarea sterică a iodoalcanilor şi a iodoalcanilor generînd un cation stabilizat lă ionizare promovează procesul particular chiar în condiţiile unei reacţii bimoleculare tipic în solvenţi aprotici cu cantităţi mici de nucleofili. Procesul de 5-coordinare aşteptat nu a fost stabilit la reacţiile examinate.

KOZUCA,S. şi NITTA, T., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr. 10, oct. 1990, p. 2843.

E.B.

Catalizatori pentru protecţia mediului înconjurător. Însemnătatea crescîndă a protecţiei mediului înconjurător cît şi prescripţiile legale referitoare la gaze reziduale necesită purificarea gazelor reziduale de componente dăunătoare, la o multitudine de procese. La un mare număr din aceste procedee se folosesc catalizatori. Cu ajutorul catalizatorilor componentele anorganice CO şi NO_x cît şi diverşi compuşi organici gazoşi sînt trecuţi, prin reacţii chimice, în substanţe nedăunătoare mediului. Există trei tipuri de catalizatori pentru protecţia mediului înconjurător: catalizatorii pentru gazele de eşapament de la automobile, catalizatori pentru reţinerea de NO_x şi catalizatori de oxidare. Pentru reducerea de hidrocarburi, CO şi NO_x din gaze reziduale provenite de la motoare Otto se folosesc catalizatori cu trei căi. Pentru reducerea particulelor din gazele reziduale provenite de la motoare Diesel se utilizează filtre speciale şi catalizatori de oxidare. Poluanţii din gazele reziduale provenite de la instalaţii cu focare, cum sînt termocentralele, sînt reprezentaţi mai ales prin NO_x şi SO_2. Cu ajutorul procedeului SCR (Selective Catalytic Reduction) oxizii de azot, prin reducere cu amoniac, în prezenţă de oxigen, sînt reduşi selectiv la azot şi apă. Pentru o concomitentă îndepărtare a NO_x şi SO_2 se poate aplica procedeul Desonox, după care gazele reziduale trec prin două paturi de catalizatori, primul lucrînd după procedeul SCR, iar al doilea este un calizator de oxidare pentru SO_2 cu oxigenul rămas în gazul rezidual, SO_3 rezultat fiind trecut apoi în acid sulfuric. Mai există şi diferiţi catalizatori folosiţi pentru depoluarea prin reducere a gazelor reziduale din diverse procese industriale. Ca urmare, cerinţele

referitoare la alegerea tipului de catalizator, la procedeul catalitic, forma catalizatorului etc,sînt foarte variate, funcţie de parametrii procesului şi componentele gazului rezidual.

ENGLER, B. H., Chem.-Ing.-Tech., 63, nr. 4, apr. 1991, p. 298.

E.B.

Caracterizarea şi studiul catalitic al catalizatorilor bimetalici Ni/Cu pe suport de zeoliţi. S-a preparat o mare varietate de zeoliţi de tip CuNiNaY şi CuNiKY prin schimb ionic. S-a determinat poziţia cationilor Ni^{2+} şi Cu^{2+} pe scheletul de zeoliţi după diverse etape de tratament termic. În plus, s-a examinat procesul de reducere a ionilor metalelor tranziţionale într-un flux de hidrogen şi s-a stabilit o corelaţie cu timpul şi temperatura de reducere. Faza metalică generată prin reducere a fost caracterizată prin difracţie cu raze X de linie largă. În lumina acestor caracterizări fizice, s-a discutat activitatea catalitică a zeoliţilor reduşi la hidrogenarea benzenului.

COUGHLAN,B. şi KEANE,M.A., Can.J.Chem. 68, nr.9, sept.1990, p.1 471.

T.S.

Proprietatea acidă şi activitatea catalitică la TiO_2-SiO_2-Al_2O_3. Proprietăţile acide la suprafaţă şi activităţile catalitice ale unor sisteme ternare de oxizi nu au fost studiate în mod detaliat pînă în prezent. Asemenea sisteme, în special TiO_2-SiO_2-AL_2O_3 (tisial), sintetizat printr-o tehnică de coprecipitare, s-au dovedit a fi catalizatori eficienţi şi regenerabili într-un număr mare de reacţii de alchilare. În articol se prezintă distribuţia aciditătii la o serie de catalizatori de TiO_2-SiO_2-Al_2O_3, ai căror activităţi au fost studiate pentru izopropilarea toluenului cu 2-propanol. Pentru evaluarea aciditătii s-a folosit titrarea cu butilamină. Comparîndu-se cantităţile de acid şi tăriile acide ale unei probe de SiO_2-Al_2O_3 sintetizate cu cele ale sistemului TiO_2-SiO_2-Al_2O_3 în care raportul molar silice/alumină este 16,4 şi conţinutul de titanie de 10,4% (în greutate), s-a constatat că cantitatea de acid în sistemul ternar este aproape dublă decît în cazul sistemului binar cu acelaşi raport molar silice/alumină. Se consideră că la suprafaţa sistemului TiO_2-SiO_2-Al_2O_3 se creează noi centri acizi, care diferă de cei de la TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 şi SiO_2-Al_2O_3. La distribuţiile aciditătii în cazul sistemului ternar, un rol important revine pH-ului soluţiei de coprecipitare. Descreşterea pH-ului soluţiei de coprecipitare (pH <4) conduce la o descreştere a tăriei acide, iar o creştere a pH-ului (pH >6) cauzează o descreştere a cantităţii de acid. Tăria acidă creşte cu creşterea temperaturii de calcinare. Alchilarea aromatică necesită centri de tărie acidă mare ($H_o \leq +1,5$).

SABU, K.P., RAO, K.V.C. şi NAIR, C.G.R., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.12, dec.1990, p.3 632.

E.B.

Dihidroclorurarea 1,1,2-tricloretanului în prezenţa unui catalizator eterogen. S-a investigat influenţa cantităţii de clorură de cesiu depusă pe silicagel SKM-3 şi a temperaturii de calcinare a catalizatorului asupra proprietăţilor acestuia în procesul de dehidroclorurare a 1,1,2-tricloretanului la 1,1-dicloretilenă (DCE), în fază gazoasă. S-au optimizat parametrii de lucru prin aplicarea metodelor matematice de planificare a experimentelor. S-a găsit că deja după o oră de lucru atît conversia cît şi selectivitatea faţă de DCE scade, ceea ce indică o dezactivare rapidă a catalizatorului. Se consideră că dezactivarea este provocată de blocarea centrilor activi ai catalizatorului cu HCl rezultat din reacţie. Se preconizează continuarea studiului în vederea prelungirii timpului de lucru al catalizatorului prin diluarea substratului cu un gaz inert.

ZOLTANSKI, A. LACH,J., POKORSKA,Z., HALABURDO,N. şi CZELAKOWSKI,W., Przem.Chem., 69, nr. 7, iul. 1990, p. 309.

T.A.

Catalizatori ferospinelici. Studiul efectului catalitic al feritelor coprecipitate asupra descompunerii apei oxigenate. Unii ferospineli catalizează descompunerea apei oxigenate, efectivitatea lor depinzînd de compoziţie. Prezentul studiu are drept scop găsirea catalizatorului cel mai eficace cu stoichiometria $M^{II}Fe_2^{III}O_4$. Făcînd apel la o metodă de coprecipitare, s-a sintetizat un set de ferite cu compoziţia $M^{II}Fe_2^{III}O_4$ (M^{II} = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), caracterizat prin analiză chimică, difracţie de raze X şi tehnica BET. S-a evaluat puterea catalitică relativă a acestor ferite examinînd influenţa lor asupra cineticii de descompunere a H_2O_2 în mediu neutru. O analiză a vitezelor specifice şi a parametrilor de activare Eyring a condus la următoarele concluzii: (a) Puterea catalitică descreşte în ordinea $MnFe_2O_4$ > $CoFe_2O_4$ > $CuFe_2O_4$ > $NiFe_2O_4$ > $CdFe_2O_4$ > > $ZnFe_2O_4$, primul fiind de 50-100 ori mai mare decît ceilalţi. (b) S-a notat un efect de compensare a linearităţii, pe întreaga serie panta între $T\Delta^{\neq} S^{o}$ şi $\Delta^{\neq} H^{o}$ este uşor inferioară unităţii.

LAHIRI, P. şi SENGUPTA, S.K., Can.J.Chem., 69, nr.1, ian.1991, p.33.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Izolarea acizilor humic şi fulvic din ape naturale cu ajutorul Cekachrom 4. Substanţele humice sînt compuşi cu activitate superficială, astfel încît comportarea lor la sorbţie prezintă deosebită importanţă. Ele manifestă proprietăţi coloidale şi pot intra în interacţiunic cu ioni de metale formînd săruri sau complecşi. Pînă în prezent, pentru analitica lor nu există metode suficient de selective. Autorii prezintă o metodă care să permită izolarea şi separarea acizilor humic şi fulvic din ape naturale. Pe plan internaţional se foloseşte în acest scop Amberlite XAD 8 ca răşină adsorbantă nespecifică. Autorii au utilizat Cekachrom 4, o fază-suport pentru cromatografia de gaze (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen). Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele de la testări efectuate în paralel cu Amberlite XAD 8 (Serva Feinbiochemica, Heidelberg). Substanţele izolate au fost identificate după spectrele lor în IR. S-a lucrat la pH 2,0, pentru separarea celor doi acizi din apă, după care a urmat separarea acizilor între ei. S-a constatat că Cekachrom 4 are o capacitate de sorbţie mai mică decît Amberlitul XAD 8, observabilă mai ales la conţinuturi mai mari de substanţe humice, dar neglijabilă la conţinuturi mici. Se conclude că, în lipsă de Amberlite XAD 8, se pot obţine rezultate comparabile cu Cekachrom 4.

WIENHOLD, K. şi HANSCHMANN, G., Chem.Tech.(Leipzig), 43, nr.6, iun.1991, p.232.

E.B.

Noi materiale de umplutură pentru coloane de separare pentru vitamine solubile în apă prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă. Relativ recent, cromatografia de lichide de înaltă performanţă (HPLC = High-Performance Lichid Chromatographie) a fost aplicată pentru determinarea unor vitamine solubile în apă în cazul analizelor de preparate farmaceutice, alimente şi probe biomedicale. Articolul de faţă se referă la dezvoltarea unor materiale de umplutură pentru coloane folosite la separarea de vitamine solubile în apă. În acest scop au fost preparate şi testate trei tipuri de

materiale: (3-morfolinopropil)-, [-(1-piperazinil)propil] - şi (3-piperidinopropil)silil-silicageluri. S-a constatat că vitaminele solubile în apă - acidul ascorbic, acidul nicotinic, clorhidratul de tiamină, clorhidratul de piridoxină, acetatul de hidroxicobalamină, flavin-adenin-dinucleotida -, în soluţii, pot fi separate complet în mai puţin de 12min, prin detecţie cu UV, pe o coloană umplută cu morfolinopropilsilil-silicagel, folosind o soluţie-tampon de fosfat, anume H_3PO_4 0,1 M - Na_2HPO_4 (pH 6,00), conţinînd 10 nM bromură de tetrabutilamoniu ca eluent. Şi celelalte materiale de umplutură pentru coloane prezintă caracteristici pentru analize specifice de vitamine solubile în apă. Se trage concluzia că noile silicageluri preparate (MPS, PZS şi PDS) avînd una din cele trei grupe menţionate sînt adecvate pentru separarea simultană a diferitelor componente de vitamine într-o singură analiză, cu o singură soluţie de eluare, cu dedectare în UV, cu o concomitentă scurtare a duratei de analiză. Prepararea fazelor staţionare este uşoară, iar faza mobilă folosită constă mai mult din apă (soluţia-tampon de fosfat). Coloanele au caracter de tip fază inversă însoţind o comportare de schimb de ioni similară fazei staţionare zwitterionice. Un avantaj al umpluturilor este şi faptul că coloanele respective pot fi folosite peste 1000 ori în analize.

AKIYAMA, S., NAKASHIMA, K., SHIRAKAWA, N. şi YAMADA, K., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.10, oct.1990, p.2809.

E.B.

Testarea calorimetrică a substanţei medicamentoase metildopa din forma vrac şi comprimate şi complexul său feric. Se descrie o nouă metodă colorimetrică pentru determinarea substanţei medicamentoase metildopa, bazată pe reacţia acesteia cu clorură ferică, în domeniul de pH 3-3,5 şi producerea unui complex brun (1:2), solubil în apă cu o adsorbanţă maximă la lungimea de undă de 423 nm. Constanta de stabilitate a complexului, la un pH optim 3 şi putere ionică 0,04 M, este de $10^{7,5}$. Legea Beer se respectă pînă la o concentraţie de 6 mmol/l de metildopa. Deviaţia standard relativă a metodei este de între 0,708% -1,226%. Metoda propusă este potrivită pentru analiza de precizie şi reproductibilă a substanţei medicamentoase metildopa, atît în vrac cît şi din comprimate, cu randament de 99,2-99,79%. Se reprezintă spectrele de adsorbţie ale complexului metildopa- Fe(III) şi clorurii ferice; curba Job a soluţiilor echimolare pentru complexul metildopa-Fe (III); metoda raportului molar; curba Job a soluţiilor neechimolare pentru complexul metildopa-Fe(III) precum şi valoarea constantei de stabilitate a complexului metildopa-Fe(III), calculată în concordanţă cu metoda Job a soluţiilor neechimolare şi valoarea constantei complexului metildopa-Fe(III) calculată în concordanţă cu metoda Sammer.

ZIVAROVIC, L.J., VASILJEVIC, M., AGATONOVIC, S., RADULOVIC, D., Boll.Chim.Farm., 130, nr.5, mai 1991, p.163.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Efectul tratamentului termic al oxizilor unor metale asupra selectivităţii lor la schimbare de cationi. Autorii au stabilit într-un studiu precedent metode reproductibile pentru sinteza unor oxizi hidrataţi de Ti^{IV}, Sn^{IV}, Nb^{V} şi Zr^{IV} şi au investigat proprietăţile lor de schimbători de ioni. Prezentul studiu se referă la relaţia între efectul unui tratament termic efectuat la aceste materiale asupra selectivităţii lor de schimbători de ioni pentru Cs^+, Ba^{2+}, Co^{2+} şi Eu^{3+} şi la capacitatea de schimb ionic, aciditatea şi centri de schimb, densitatea, aria suprafeţei specifice şi cristalinitatea. S-a constatat că coeficienţii de distribuţie descresc cu creşterea temperaturii tratamentului termic, excepţie făcînd oxidul hidratat de Nb^{V}, care manifestă comportare inversă, excepţie făcînd comportarea faţă de Cs^+. Se consideră că descreşterea coeficienţilor de distribuţie la creşterea temperaturii tratamentului termic, în cazul oxizilor hidrataţi de Sn^{IV} şi Zr^{IV}, este legată de descreşterea capacităţii lor de schimb ionic, pe cînd la oxizii hidrataţi de Ti^{IV} şi Nb^{V}, ea este atribuită unei modificări a acidităţii grupelor OH mai disociabile, cauzată de tratamentul termic. De asemenea se consideră că selectivitatea schimbătorilor de ioni nu este în corelaţie cu modificările de porozitate, aria suprafeţei specifice şi densitate, cauzate de tratamentul termic. Influenţa tratamentului termic al oxizilor hidrataţi de metale asupra selectivităţii de schimb ionic poate fi explicat mai degrabă printr-un efect de încărcare care duce la o descreşterea a capacităţii de schimb ionic şi printr-un efect de modificare a acidităţii centrilor de schimb, care participă la afinitatea schimbătorului faţă de cationii sorbiţi. În lumina acestor considerente nu se poate explica, însă, comportarea oxidului hidratat de Nb^{V} faţă de Cs^+.

YAMAZAKI,H., KANEDA,M. şi INOUE,Y., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.11,1990, p3216.

E.B.

Reacţie de schimb ionic pe molibdat de amoniu cubic în medii acide şi alcaline - Schimbarea NH_4^+ structural. A fost investigat procesul de schimb ionic a NH_4^+ în H--MAC(MAC = molibdat de amoniu cubic), trecîndu-se prin capacitatea maximă de schimb pentru ionii de metale alcaline. Reacţia de schimb ionic şi desorbţia cu temperatură programată - termograma de masă pentru MAC indică prezenţa de NH_4^+ structural ca soluţie solidă interstiţială. În soluţii echilibrate, NH_4^+ structural, în formă H^+ din MAC (H-MAC), poate fi schimbat cu K^+ în mod eficient, spre deosebire de ionii celorlalte metale alcaline. Se consideră că schimbătorul de ioni cationic are doi centri activi, diferiţi, ambii fiind activi pentru schimbul cu ioni de metale alcaline, dar cu selectivităţi diferite. Unul din centri (SA) manifestă selectivităţi şi capacităţi maxime de schimb pentru ioni de metale alcaline în ordinea $K^+ > Rb^+ > Cs^+$, ceea ce indică o mobilitate a NH_4^+ la centrii SA; el nu este, însă, mobil pentru H^+ sau H_3O^+ ca să fie schimbat. Lipsa de modificări la structura cristalină a MAC, chiar la pierderea de NH_4^+, indică faptul că acest ion se găseşte în canalele sau straturile din structura cristalină şi, deci, poate fi înlocuit cu ioni cu raze atomice mai mari. Schimbătorul de ioni este stabil în mediu acid, dar la valori mari de pH el se modifică. La valori mari de pH, transformarea lui MAC sau H-MAC, în prezenţă de K^+, respectiv Cs^+, în forme ortorombice, sau trclinice ale oxidului de molibden a condus la un nou concept - "Construcţia structurii unor oxizi de metal prin ioni de metal" - interesant pentru prepararea unor noi materiale schimbătoare de ioni.

KHAN,A.J., ABE,M., KANSAKI,Y. şi TSUJI,M., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.3, mart.1991, p.450.

E.B.

Formarea electrochimică a anionului 11-fosfomolibdat la interfaţa nitrobenzen/apă şi aplicabilitatea lui la determinarea ionului ortofosfat. În studii recente, autorii au investigat transferul eteropolianionilor la interfaţa nitrobenzen/apă prin voltametrie de transfer de ioni. Totodată au investigat şi reacţiile la electrod ale anionilor izomolibdaţi şi eteromolibdaţi. Elucidînd că ionul hexamolibdat, $Mo_6O_{19}^{2-}$, este electroredus parţial, descompunîndu-se rapid în Mo(V) şi Mo(VI), s-a stabilit că formarea anumitor eteropolicomplecşi albaştri (reduşi) poate fi controlată pe cale electrochimică. În prezentul studiu s-a urmărit transferul ionului hexamolibdat la interfaţa nitrobenzen/apă, constatîndu-se că, după transfer, ionul se descompune imediat. În mediu slab acid (pH 3,1), al fazei apoase, în prezenţă de ioni ortofosfaţi, la interfaţă se formează anioni fosfomolibdat, $[H_3PMo_{11}O_{39}]^{4-}$, de culoare galbenă (oxidaţi). S-a constatat o urmă voltametrică definită, datorită transferului

anionilor complecşi de la apă la nitrobenzen. Curentul picului a fost proporţional cu concentraţia totală a ionilor ortofosfat. Pe formarea electrochimică a complexului galben la interfaţa nitrobenzen/apă s-a stabilit o metodă pentru determinarea voltametrică a ionilor ortofosfat. Sistemul de interfaţă prezentat poate fi un mijloc util pentru studierea dinamicii formării unor eteropolianioni în soluţii apoase.

OSAKAI,T., HIMENO,S. şi SAITO,A., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.4, apr.1991, p.1313.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Conversia în fază omogenă a metanului în hidrocarburi în prezenţa etilenei la 925-1023 K. În scopul de a transforma metanul în hidrocarburi de masă moleculară mai ridicată s-a pirolizat amestecul etilenă-metan la temperaturi între 925 şi 1023 K. Adiţia metanului la etilenă provoacă o creştere a vitezei de formare a propenei, dar şi o descreştere a vitezelor de formare a altor produse majoritare, etan, acetilenă şi butadienă. Extragerea unui atom de hidrogen din metan este una din principalele reacţii de propagare şi aceasta provoacă o deplasare importantă în distribuţia radicalică, ce trece de la o preponderenţă în radicali etil şi vinil, principalii radicali în reacţia de piroliză a etilenei, la o preponderenţă în radicali metil, care conduc la formarea propenei. La 1023 K, la presiuni de etilenă de 6,5 torr şi de metan de 356 torr, 1,5 moli de metan se transformă în hidrocarburi de masă moleculară mai ridicată, pentru fiecare moleculă de etilenă care reacţionează. Viteza de conversie a metanului în sisteme omogene este mai slabă decît în reacţii catalitice; totodată, produsele nu sînt decît hidrocarburi şi nu există pierderi de metan prin monoxid şi dioxid de carbon.

BOSSARD,A.R. şi BACK,M.H., Can.J.Chem., 69, nr.1, ian.1991, p.37.

T.S.

Reacţia acidului formic cu brom catalizată de α-ciclodextrină. α-ciclodextrina (CD) provoacă o uşoară creştere a vitezei de oxidare a acidului formic cu brom. Variaţia constantelor de viteză cu Br^- este în acord cu faptul că, în condiţii de reacţie, fracţiunile de Br_2 liber şi sub forma complexului CD.Br_2 sînt dominate de formarea unui complex CD.Br_3^-. Măsurătorile potenţiometrice conduc la o constantă de disociere a complexului CD.Br_3^- de circa 0,2 mM; această valoare este în acord cu o valoare spectrofotometrică obţinută anterior. Analiza creşterii vitezei cu CD implică faptul că CD.Br_2 este mai reactiv (aproape de 10 ori) decît Br_2 liber, faţă de ionul format. Aceste concluzii diferă de cele raportate într-un studiu recent.

TEE,O.S., JAVED,B. şi MIKKELSEN,S.R., Can.J.Chem., 68, nr.9, noiem.1990, p.2 119.

T.S.

Disproporţionarea toluenului şi trimetilbenzenului şi transalchilarea acestora pe zeolit beta. Prin lucrările experimentale efectuate s-a demonstrat că zeolitul beta, preparat prin metoda hidrotermală din amestecuri de SiO_2-Al_2O_3-NaOH-$(C_2H_4)_4N^+OH^-$-H_2O care are în final un raport molar SiO_2/Al_2O_3 de 31,3, are capacitate catalitică în reacţii ce au loc în producţia de xilen, inclusiv în disproporţionarea toluenului şi a trimetilbenzenului (TMB), ca şi în transalchilarea acestora. Catalizatorul experimentat manifestă o stabilitate excelentă şi rezultatele folosirii lui în reacţiile de transalchilare sînt foarte promiţătoare, în special prin selectivitatea realizată. La disproporţionarea TMB, un adaos de toluen poate mări selectivitatea reacţiei pentru xilen, în timp ce prin adaos de TMB în procesul de disproporţionare a toluenului se realizează scăderea temperaturii de reacţie şi creşterea randamentului în xilen. Deplasarea selectivităţii reacţiilor discutate se analizează atît din punct de vedere al termodinamicii cît şi al cineticii. Pentru a descrie mai amplu fenomenele observate s-a propus un model al mecanismului de reacţie catalizată cu transfer de grupa metil, cu formarea intermediară de carbocationi ai TMB în stratul adsorbit, model, care explică creşterea eficacităţii obţinerii de xilen prin procedeul investigat.

WANG,I., TSAI,T.-S. şi HUANG,S.T., Ind.Eng.Chem.Res., 29, nr.10, oct.1990, p.2 005.

I.A.

Răşini sulfonice modificate, schimbătoare de ioni: stablitatea termică şi activitatea catalitică în sinteza bisfenolului A. A fost urmărită stabilirea unei corelaţii între parametrii structurali ai unor răşini sulfonice modificate, schimbătoare de ioni, şi stabilitatea lor termochimică, cu scopul de a găsi o răşină sulfonică de uz general care să manifeste performanţă la aplicarea în procese catalitice operînd pe scară industrială. Pentru acestea s-au folosit răşini sulfonice modificate, obţinute din răşini stiren/divinilbenzen, cu grade reticulare de 1,5-15% mol. Termostabilitatea a fost testată în atmosferă de azot şi în mediu apos. Activitatea catalitică a fost testată într-o reacţie tipică de interes industrial, anume procesul de sinteză a bisfenolului A. Au fost testate 15 răşini sulfonice diferit modificate. Drept standard a fost folosită răşină sulfonică comercială Dowex-ML5 (KSR). S-a putut constata efectul grupelor atrăgătoare de electroni la accentuarea rezistenţei răşinilor faţă de condiţii hidrolitice şi termice, precum şi intensificarea performanţei catalitice. În special răşinile acilate cu grupe piromelitoil şi benzoil s-au dovedit cele mai stabile dintre răşinile studiate, dovedindu-se adecvate pentru aplicaţii în reacţii catalitice. Investigarea activităţii catalitice a răşinilor sulfonice funcţionalizate în sinteza bisfenolului A arată efectul benific al substituenţilor atrăgători de electroni nu numai în ceea ce priveşte stabilitatea termică ci şi asupra activităţii specifice, respectiv selectivităţii procesului. Factorii entropici par să aibă un rol mai important în răşinile funcţionalizate decît la răşina nefuncţionalizată KSR, care, în contrar, a fost caracterizată printr-o entalpie de activare apreciabil mai joasă.

CHIELLINI,E., D'ANTONI,S., SOLARO,R., CALLAIOLI,A., RENCO,M., GALEAZZI,L. şi PETROCCHI,E., Chim.Ind.(Milano), 72, nr.12, dec.1990, p.991.

E.B.

Fotocarboxilarea naftalinei în prezenţă de dioxid de carbon şi un donor de electrod. Deşi a fost menţionată fotocarboxilarea naftalinei, nu există detalii în această privinţă, posibil datorită reactivităţii mai reduse a naftalinei în comparaţie cu cea a fenantrenului şi a antracenului a căror fotocarboxilare este bine cunoscută. Prezentul studiu se referă la fotocarboxilarea naftalinei cu o lampă cu radiaţii UV folosind diverşi donori de electroni (15) şi carboxilarea în lumina vizibilă folosind sensibilizatori. S-a constatat că iradierea cu radiaţii UV prin Pyrex cauzează o reacţie a naftalinei cu ea însăşi, ducînd la un dimer al naftalinei, ceea ce poate fi evitat folosind o soluţie-filtru de $CuSO_4$ 1M în N,N-dimetilformamidă. Aceasta a condus la o creştere a selectivităţilor acizilor naftoici şi a acidului dihidronaftalencarboxilic de la 2,2-9,8 la 12,2-23,0 % mol. Creşteri mari ale selectivităţilor au fost constatate şi la fotocarboxilarea naftalinei prin iradiere cu lumină vizibilă folosind sensibilizatori în N,N-dimetilformamidă: selectivitatea maximă a fost obţinută în cazul N-metilanilinei (67,3 % mol). Fotocarboxilarea naftalinei la acizi naftoici, în care peste 90% din aceştia este acidul 1-naftoic, este un proces de carboxilare într-o singură etapă, foarte atractiv, ţinînd seamă că el decurge în condiţii blînde folosind fotoenergia. Se poate realiza o mare selectivitate în acid 1-naftoic (peste 67% mol). Selectivităţile acizilor naftoici şi ale acidului dihidro-

naftalencarboxilic au fost stabilite cu ajutorul cromatografiei de gaze, capilare, după esterificarea acizilor carboxilici.

TAGAYA.H., ONUKI.M., TOMIOKA.Y., WADA.Y., KARASU.M. şi CHIBA.K., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.11, noiem.1990, p.3 233.

E.B.

Relaţia structură - comportament mecanic al elastomerilor poliuretanici. Teoria moleculară a elasticităţii cauciucurilor, care urmăreşte interpretarea, comportamentul materialelor elastomere, în legătură cu caracteristicile lor structurale, a fost supusă în cursul anilor la o serie de modificări şi îmbunătăţiri ca urmare unui amplu material experimental. În articol este studiat comportamentul mecanic al unor filme poliuretanice pe bază de poliesteri (PE-PU) şi de poliesteri (PES-PU) în lumina teoriei elasticităţii cauciucului. Este discutat raportul care există între modul şi structura moleculară a materialului reticulaţ. Sînt luate în discuţie ecuaţia empirică a lui Mooney şi teoria lui Flory în condiţiile limită $\alpha^{-1} \to 0$ şi $\alpha \to 1$. Prima limită pentru raportul de elongaţie α are aplicabilitate dificilă, deoarece este necesară o largă extrapolare a datelor experimentale; în al doilea caz se poate realiza estimarea unei mase moleculare medii, posibile, a catenei din reţea. Aceste limite corespund modelelor "fantom" şi "afin" indicate de teoria elasticităţii cauciucului. Determinarea lungimii reale a catenei din reţea nu este, însă, posibilă, deoarece intervin limite de incertitudine la stabilirea parametrului structural A'_σ din relaţia $1\text{-}2/\varphi \leq A'_\sigma \leq 1$. S-a observat în cazul PE-PU că folosirea unui agent de reticulare cu funcţionalitatea superioară de trei poate conduce la un reticulat cu un comportament de joasă deformare, pe cînd în cazul PES-PU, un asemenea comportament se poate realiza numai cu un reticulant trifuncţional. Cînd, însă, reticulantul este format pornind de la catene cu masă moleculară stroichiometrică, M_s, bine definită - cum este cazul studiat în articol (dioli) - domeniul de incertitudine la masa moleculară internodală este redus în cîmpul de valori M_s şi M_a, unde M_a corespunde la valori ale lui M evaluate la probele de tracţiune.

DI LANDRO.L., PEGORARO.M., SEVERINI.F., CAO.N. şi DONZELLI.P., Chim.Ind. (Milano), 73, nr.1, ian.1991, p.3.

E.B.

Filme de poli[bis(trifluoretoxi)fosfazenă] grefat; prin radiaţii cu monomeri hidrofilici: caracterizare termică şi mecanică. Recent, autorii au investigat copolimerizarea grefată, indusă prin radiaţii, a monomerilor hidrofilici N-vinil-2-pirolidona (NVP) şi metacrilatul de N,N-diaminietil (MDAEM) pe poli[bis(fenoxi)fosfazenă] şi (PPP) poli[bis(trifluoretoxil)fosfazenă] (PTFP), polimeri care manifestă proprietăţile mecanice tipice termoplastelor semicristaline. S-a constatat că grefarea favorizează apreciabil biocompatibilitatea materialelor fosfazenice. În prezenta lucrare au fost efectuate o caracterizare mecanică şi una termică a celor doi copolimeri PTFP-g-NVP şi PTFP-g-MDMAEM. În acest scop au fost preparate filme de PTFP şi filme de copolimeri grefaţi. La filmele de copolimeri grefaţi, gongfate în apă. S-a constatat că odată cu creşterea procentului de grefare, descreşte modulul de elongaţie, în timp ce proprietăţile mecanice finale rămîn practic constante în jurul valorilor pentru filmele negrefate. O asemenea constanţă la proprietăţile mecanice finale se observă şi la măsurători efectuate pe filme în stare uscată. Datele termice arată că grefarea conduce la o scădere a conţinutului de cristalinitate în faza polifosfazenică. Această descreştere a cristalinităţii, care nu este prea mare, este atribuită unor efecte combinate produse de gonflare cu amestecuri monomer-metanol şi grefarea prin radiaţii a filmelor. Pe baza unor analize TEM se consideră că matricea continuă, care s-ar forma din porţiunea bogată în polimer, se gonflează numai în măsură neglijabilă de către amestecurile monomer-metanol în timpul procesului de grefare, ceea ce este în acord cu constanţa proprietăţilor mecanice finale.

PEZZIN.G., PALMA.G., LORAI.S. şi CARENZA.M., Chim.Ind.(Milano), 73, nr.3, mart.1991, p.185.

E.B.

Sinteza, puritatea şi identitatea chimică a unui nou produs mucolitic. Clorhidratul de 1-tiazolidincarboxilatul de metil este structural corelat cu acidul tiazolidincarboxilic (Timonacic) şi, în general, cu aminoacizii sulfuraţi, care reprezintă o formă ciclică, nici unul din aceşti compuşi nu sînt normal prezenţi în organism. Sinteza compusului clorhidrat de 4-carbmetoxitiazolidin (TCM^{14C}) se efectuează prin tratarea cisteinei^{14C} cu formaldehida; acidul tiazolidincarboxilic^{14C} format se metilează cu metanol saturat de acid clorhidric gazos. Produsul marcat se purifică prin cromatografie în strat subţire, în anume condiţii, iar controlul purităţii se efectuează evidenţiindu-se zona relativă la produsul marcat. Studiul biochimic efectuat asupra produsului obţinut, pe subiecţi biologici, pune în evidenţă că acesta este hidrolizat de către esterazele endogene, la acidul tiazolidincarboxilic.

ESPOSITO.G., CATTANCE.C., RIZZO.A. şi BORRA.A., Boll.Chim.Farm., 129, nr.10/11, oct.1990, p.27 S.

M.M.

Interacţiunea 2-acetilciclopentan-1, 3-dionei cu fenilendiamine. În cadrul cercetărilor privind obţinerea de substanţe cu activitate farmacologică s-a studiat reacţia p- şi o-fenilendiaminei cu 2-acetilciclopentan-1,3-diona (I). Astfel, din o-fenilendiamină şi I s-a obţinut 2-[α -(2-aminofenil)amino]etilidenciclopentan-1,3-diona care prin ciclizarea în soluţie etanolică în prezenţă de acid sulfuric a fost transformată în clorhidrat de 10-metil-11H-benzo[b]ciclopentan[e]-[1,4] -diazepin-1-onă. Prin alcalinizarea soluţiei apoase a clorhidratului de mai sus nu se obţine baza diazepinică corespunzătoare ci se formează 2-acetil-3(2-aminofenil) amino-2-ciclohexen-1-ona, ceea ce arată că derivatul de diazepină sintetizat diferă considerabil de 3-acil-1,5-benzodiazepinele cercetate anterior.

STRAKOV.A., STRAKOVA.N. şi PETROVA.M., Vestis, nr.6, 1990, p.747.

T.A.

Sinteza 17-(3-piridil)-18,19,20-PGF 2. În cadrul programului de examinare a chimiei şi farmacologiei unor derivaţi de prostaglandină s-a sintetizat un nou compus pornind de la un compus chiral 2. Acesta, cu carbonat de potasiu anhidru, în anumite condiţii, conduce la un diol 3. 3 α, 4 α, (1E, 3S). 5 β. 6 a α -hexahidro-2-oxo-4-[3-hidroxi-5-(3-piridil)-1-pentenil] -2H ciclopenta (b) furan-5-ol, care se converteşte în derivatul bistetrahidropiranil 4 (3 α, 4 α, (1E, 3S), 5β, 6aα)-hexahidro-2-oxo-4-[5-(3-piridil)-3-(2-tetrahidropiraniloxi)]-1ciclopenta(b)furan, utilizînd 3-4-dihidro-2H-piran în diclormetan, menţinînd cantităţi catalitice de piridin-p-toluensulfonat. Reducerea compusului 4 cu ajutorul hidrurii de diizobutilaluminiu conduce la lactolul 5 (2P,S)-(3aα, 4α) 1E,3S), 5 β. 6aα)-hexaditro-2-hidroxi-4-5-(3-piridil)-3-(2-tetrahidropiraniloxi)-1-pentenil-5(2-tetrahidropiraniloxi)-2H-ciclopentan(b) furan; acesta, condensat cu reactiv Witting formează eterul bistetrahidropiranilic 6. (5z, 9 α, 11α, 13E, 15S)-9-hidroxi-11,15-bis(2-tetrahidropiraniloxi)-17-(3-piridil)-18,19,20-trinorprosta-5,13-dien-1-oic. Deci catena de PGF_2 se introduce prin reacţia Witting utilizînd ca bază $CH_3SOCH_2^-Na^+$ şi o sare de fosfoniu potrivită.

PASSAROTTI.C., BARDI.G.L., FOSSATI.A. şi VALENTI.M., Boll.Chim.Farm., 129, nr.7-8, iul.-aug., 1990, p.215.

M.M.

Antiinflamatoare nesteroidice. XXII. Acizi arilhidroxifluoronilpropionici chirali. În cadrul cercetării relaţiei dintre structură şi activitatea antiinflamatoare, în cazul compuşilor nesteroidici, s-au preparat diverşi acizi arilalcanoici chirali (acizii 3-m-telil-şi m-anisil)-3-hidroxi-3-(2-fluorfenil)-propionici), prin reacţia Reformatsky, urmată de hidroliza alcalină a esterilor etilici obţinuţi. Compararea rezultatelor obţinute prin testarea activităţii compuşilor preparaţi cu cele relative la acizii difenilici de referinţă a pus în evidenţă că în seria de compuşi difenil, respectiv fluorfenil, există o regiune hidrofobă optimă pentru interacţiunea cu locul posibil al receptării inflamaţiei. Această proprietate poate fi atribuită, esenţial, libertăţii relative de orientare a ciclului fenilic. Testările preliminare au demonstrat că modificarea structurală inactivează compuşii.

BURNELLI,S., VARELI,L., GUARNIERI,A. şi LUMACHI,B., Boll.Chim.Farm., 130, nr.4, apr.1991, p.135.

M.M

Derivaţi dialchilaminoalchil de benzodiazepinone şi benzimidazolone. Pentru verificarea modificării activităţii biologice, în cazul înlocuirii nucleului piridinic al piridodiazepinonelor cu un ciclu benzenic, s-au sintetizat derivaţi dialchilaminoalchil ai 1,3-dihidro-2H-1,5-benzodiazepin-2-onei avînd o grupare fenilică sau metilică în poziţia 4 şi atomi de hidrogen sau clor în poziţia 7. Prepararea acestor derivaţi s-a realizat prin reacţia 2-amino-N-(dialchilamino) alchilanilinelor cu acetat de etil-benzoil sau acetat de acetil. Sinteza plecînd de la 2-amino4-clor-N-(dialchilamino)-alchilaniline a permis obţinerea, cu bun randament, a derivaaţiilor de 7-clor-4-metil-şi 7-clor-4-fenil-benzodiazepinone, în timp ce condensarea diaminelor neclorurate a dat rezultate diferite, dependent de cetoesterul utilizat. Reacţiile cu acetat de etil-benzoil au condus la benzodiazepinonele dorite şi la mici cantităţi de benzimidazoli izomeri din care aceştia sînt uşor de izolat. Condensarea acetoacetatului de etil a permis obţinerea de amestecuri de benzodiazepinone corespunzătoare şi nu de derivaţi de benzimidazol izomeric. Pentru prepararea derivaţilor 4-metil-diazepinonei s-a utilizat o altă cale de obţinere a acestor compuşi, şi anume prin alchilarea diazepinonei obţinîndu-se 1-izopropenil-benzimidazol-2-ona. Analogii structurali ai acestui din urmă com , us, cu o serie de derivaţi de benzimidazol, s-a dovedit a avea o serie de proprietăţi farmacologice, ceea ce a stimulat prepararea cîtorva derivaţi terţ-aminoalchilici ai acestuia.

SAVELLI,F., BOIDO,A., Boll.Chim.Farm., 129, nr.6, iun.1990, p.223.

M.M.

Sinteza de derivaţi ai acidului galic cu acid L-tiazolidin-4-carboxilic şi studiul activităţii lor antiradicalice şi antitoxice. O serie de compuşi pe bază de sulf, cum ar fi cisteamina şi N-acetilcisteina, au o activitate antiradicalică protejînd subiecţii biologici faţă de acţiunea doxorubicinei. Datorită activităţii compuşilor (dotaţi cu caracter reducător) conţinînd grupare sulfhidrilică se ajunge la concluzia că este interesant să se verifice această proprietate în cazul acidului galic cu potenţialul sulfidrilantal acidului L-tiazolidin-4-carboxilic. S-a sintetizat o serie de noi derivaţi ai acidului galic L-tiazolidin-4-carboxilic studiindu-se proprietăţile antiradicale şi antitoxice ale acestora. În general, derivaţii se obţin prin acţiunea clorurii de 3,4,5-triacetoxibenzoil asupra unei soluţii acetonice a derivatului corespondent al acidului L tiazolidin-4-carboxilic, în prezenţa tetrametilguanidinei. Gruparea acetilică, de protecţie, se elimină în prezenţa unei cantităţi catalitice de alcoxid de sodiu şi produsele obţinute se cristalizează din metanol apos sau acetonă umedă. În cazul acidului (R = OH), produsul se izolează sub formă de sare de piperazină.

DEL CORONA,L., SIGNORELLI,G., MANZARDO,S. şi COPPY,G., Boll.Chim.Farm., 129, nr.6, iun.1990, p.226.

M.M.

Activitatea antitumorală a bioxidului de metil-4H-1,2,4-benzotiadiazin-3-il-carbamoditionat-S,S. O clasă importantă de compuşi anticanceroşi potenţiali, dintre care o serie se utilizează clinic, este constituită din derivaţii acidului carbamic, carbamtioic şi ditioic. Carbamaţii heterociclici exercită o acţiune antitumorală care într-o serie de cazuri se explică prin alchilarea prin clivarea uşoară a porţiunii carbamat. S-au sintetizat o serie de derivaţi, în special bioxidul de 6-clor-4H-1,2,4-benzotiadiazin-3-il-S-carbamotioat-S,S-1 şi bioxidul de metil-4H-1,2,4-benzotiadiazin-3-il-carbamotioat-S,S-1 şi bioxidul de metil-4H-1,2,4-benzotiadiazin-3-il-carbamditioat, S,S, ultimul fiind selectat pentru activitatea sa antitumorală eficientă.

TAIT,A. şi DI BELLA,M., Boll.Chim.Farm., 129, nr.7-8, iul.-aug., 1990, p.273.

M.M.

2-Aminorodanina şi 2-hidrazin-2-imidazolinhidrazone. Sinteza şi farmacologia antiparazitică. În cadrul programului orientat către sinteza de noi heterocicli, cu aplicaţii biologice potenţiale, s-a preparat un număr de hidrazone tiofenice şi nitrotiofenice şi s-au evaluat în privinţa proprietăţilor lor antiparazitice. În timp ce derivaţii tiofenici au fost lipsiţi de efect antiparazitic, compuşii 5-nitrotiofen-2-carboxaldehidei şi, în special, hidrazonele cu 3-aminorodanină şi 2-hidrazin-2-imidazolină au prezentat un efect protozoocid interesant. Aceste date au determinat specialiştii respectivi să sintetizeze două noi serii utilizînd diferite aldehide aromatice şi 5-nitrofurfural: o serie cu grupare rodanină şi alta cu grupare imidazolinică pentru a stabili dacă aceste sintone sînt implicate în efectele antiparazitice observate. Cele două serii de hidrazone s-au preparat prin condensarea unor aldehide diferite cu 2-aminorodanină (seria 1) şi 2-hidrazino-2-imidazolină (seria 2-a). Studiindu-se relaţia dintre structura şi activitatea biologică, în cazul compuşilor obţinuţi, s-a constatat că activitatea este, în special, însemnată în cazul în care funcţia hidrazenă rezultă din condensarea dintre o aldehidă nitroheterociclică şi 2-amino-2-imidazolină.

MADADI,N.E. şi colab., Boll.Chim.Farm., 130, nr.4, apr.1991, p.124.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Transferul de masă şi influenţa sa în piroliză a cărbunelui. Piroliza izotermă şi neizotermă a cărbunelui în domeniul 300-450°C este considerată un proces chimic, care nu este afectat de un proces de transfer. Aceasta este concluzia privind cele mai multe tipuri de cărbune pentru care nu se constată o depen 'enţă a vitezei de piroliză de diametrul particulei. Şi în puţinele cazuri anterioare, cînd această dependenţă este constantă experimental, nu sînt interpretate complet fenomenele. Pe baza rezultatelor experimentale este propus un model teoretic care explică efectul diametrului particulei în funcţie de difuziunea şi solubilitatea produselor primare de piroliză.

SCHÜTT,E., ROGOWSKI,A. şi HEIMISCH,R., Erdöl Ergas Kohle, 106, nr.11, 1990, p.461.

T.S.

Atomizarea lichidelor. Atomizarea reprezintă obţinerea unor picături fine de lichid într-o fază gazoasă înconjurătoare. Densitatea fazei gazoase înconjurătoare este de mai multe ordine de mărime mai mică decît densitatea lichidului care formează picăturile. Prin aceasta, mecanismul formării picăturilor se deosebeşte esenţial, mai ales la viteze mari ale fluxului, de procesul de dispersare la diferenţe mici de densitate. Atomizarea lichidelor se efectuează de obicei cu ajutorul unor duze. Se deosebesc duze cu presiune pentru o singură substanţă şi duze pneumatice de atomizare, respectiv duze pentru două substanţe. În ultimul timp s-a reuşit evaluarea influenţei celor mai importanţi parametri asupra mărimii medii a picăturilor cu ajutorul unor ecuaţii cu grupe fără dimensiuni bazate fizic. Datele din literatură nu pot fi, însă, încă comparate, ca urmare a diferitelor tehnici de măsurare aplicate. Totuş, pentru cele mai importante atomizoare, s-au făcut încercări să se indice relaţii simplificate, fundamentate fizic,pentru evaluarea mărimii picăturilor. Pe lîngă metodele aplicate frecvent pentru formarea picăturilor prin atomizare, mai există şi atomizoare speciale, aplicate în cazuri deosebite, cum sînt atomizoarele cu ultrasunete, cu pulsuri, rotătoare, electrostatice etc.

WALZEL,P., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.12, dec.1990, p.983.

E.B.

Teoria cristalizării în practică. Există multe modele şi cîteva teorii referitoare la cristalizare. Bazele teoretice ale procedeului sînt practic aproape complet elaborate. Rămîne însă problema aplicării în practică a teoriilor: eficienţa şi economicitatea cristalizoarelor, contribuţia teoriilor cristalizării la proiectarea şi funcţionarea cristalizoarelor etc. În articol se discută problemele ivite la aplicarea cristalizării în practică, ţinînd seamă că o instalaţie modernă de cristalizare este o fabrică complexă pentru obţinerea unui produs industrial în masă. La practica proiectării cristalizoarilor trebuie avută în vedere necesitatea obţinerii de informaţii fundamentale, mai ales adunarea, evaluarea şi verificarea proprietăţilor materialelor din sistemul de bază şi ale componentelor relevante ale acestuia, necesare pentru stabilirea bilanţului procesului. Un scop al cercetării este şi găsirea regulilor cuprinzătoare pentru trecerea de la aparatura de laborator la cea din industrie, aici intervenind atenţia deosebită pentru stabilirea parametrilor esenţiali, cum sînt timpul de şedere a cristalelor şi densitatea suspensiei, determinante pentru mărimea cristalelor urmărită. Pe baza informaţiilor fundamentale obţinute şi a granulaţiei produsului se alege apoi tipul de cristalizor. Există trei tipuri importante de cristalizoare: FC (forced circulation), DTB (draft-dube-baffled) şi cu pat fluidizat. Cu tot volumul mare de cercetări efectuate pînă în prezent, nu este posibilă încă aplicarea cantitative a teoriilor pentru proiectarea de cristalizoare pentru o strictă distribuţie granulometrică. Marea însemnătate a teoriei cristalizării pentru practica proiectării nu rezidă, însă, în aplicarea cantitativă a modelelor, ci în însăşi modele. Modelul permite deja evaluarea acţiunii anumitor măsuri, fără să mai fie necesare calcule exacte. Recenta teorie a "Population Balance" a permis înţelegerea cum cristalizoare dezvoltate empiric pot funcţiona şi cum pot lucra în mod optim. Se apreciază că rezultatele experimentărilor şi cercetărilor efectuate ar putea rezolva peste 80% din problemele ivite.

WÖHLK,W., HOFMANN,G. şi de JONG,E.J., Chem.Ing.Tech., 63, nr.4, apr.1991, p.293.

E.B.

Cristalizarea unor săruri anorganice cu ajutorul unor agenţi de răcire inerţi. Din punct de vedere tehnologic, procesul de cristalizare poate fi clasificat după realizarea suprasaturării. Una din metode este cristalizarea prin răcire. În general, ca medii de răcire se folosesc solide, lichide sau gaze. În practică, importanţă au numai lichidele. În cazul răcirii, fără modificarea stării agentului de răcire, se folosesc deseori lichide organice inerte cu căldură specifică relativ ridicată, a căror solubilitate în soluţia care trebuie răcită este fără importanţă. În literatură nu se cunoaşte încă o metodă de răcire directă cu un agent de răcire bifazic, inert, sub forma unor picături formate din două faze. În articol se publică rezultatele preliminare pentru o nouă metodă de răcire directă a unor soluţii apoase de săruri anorganice. Soluţia care trebuie răcită este de sulfat de aluminiu şi potasiu, iar agentul de răcire a fost izooctan-azot. Răcirea a fost efectuată într-o coloană de cristalizare în contracurent (agent de răcire - soluţie). Evaluarea cercetărilor efectuate au dus la următoarele concluzii: coloana de cristalizare cu funcţionare continuă, pentru răcirea directă a soluţiei cu ajutorul unor picături bifazice, corespunde premizelor modelare ale modelului de cristalizor MSMPR; mărimea medie a cristalelor creşte în procesul cristalizării continue, cu utilizarea picăturilor bifazice, corespunzător măririi încărcării coloanei cu faza gazoasă; folosirea unei pompe centrifice în cristalizor asigură evacuarea corectă a masei de cristale. Metoda pare să prezinte o metodă alternativă şi curentă în comparaţie cu alte metode de răcire directă a unor soluţii.

SOBESTO,J. şi MYDARZ,J., Chem.Tech. (Leipzig), 43, nr.6, iun.1991, p.227.

E.B.

Ultrapurificarea unor substanţe organice prin cristalizare din topitură. Pentru multe substanţe, cum sînt caprolactama şi fenolul, este necesară o puritate pînă la 99,999%. Ultrapurificarea unor substanţe organice este, însă, o operaţie foarte anevoioasă şi consumatoare de energie, dacă se aplică metodele uzuale, cum este distilarea. Cristalizarea din topitură, care se bazează pe trecerea din fază topitură-cristal, fără introducerea unui solvent, este o tehnică promiţătoare pentru înnobilarea substanţelor chimice organice datorită marei specificităţi cu care moleculele sînt încorporate în reţeaua cristalină. Ultrapurificarea prin cristalizare din topitură are numai atunci perspective bune, din punct de vedere energetic şi economic, cînd procesul se realizează într-o singură treaptă de cristalizare. O viteză redusă de creştere a cristalelor este suficientă, ţinînd seamă de suprafaţa totală mare a cristalelor. O separare completă dintre cristale şi lichid poate fi realizată cu ajutorul coloanelor de separare a cristalelor, care pot fi cu sau fără umplutură. În articol se descriu domeniile de aplicare şi principiile procedeului de cristalizare din topitură, se prezintă rezultate obţinute la o separare simplă sau repetată, se indică factorii de care depinde creşterea cristalelor şi modul de separare a crista elor de topitura reziduală. Sînt arătate rezultatele obţinute cu o coloană de separare, cu umplutură, în care transportul cristalelor se face hidraulic.

ARKENBOUT,C., Chem.-Ing.-Tech., 63, nr.4, apr.1991, p.336.

E.B.

Efectul presiunii asupra combustiei desulfurante a carbonului în pat fluidizat. Combustia în pat fluidizat se bazează pe ideea arderii carbonului într-un pat de material bazic (calcar sau dolomită) pentru a realiza o desulfurare in situ.. Combustia în pat fluidizat sub presiune (PFBC) reprezintă o dezvoltare logică a combustiei în strat fluidizat la presiune atmosferică (AFBC), prin care, operînd sub presiune, se realizează o reducere a dimensiunilor aparaturii, la o parietate a puterii instalate. Lucrarea prezentată se referă la discutarea efectului presiunii de la 1 la 10-12 barr asupra fenomenelor care se produc la combustia în pat fluidizat: fluidizarea, schimbul termic, desulfurarea şi combustia. S-a stabilit că presiunea induce o sensibilă reducere a vitezei fluidizării minime a solidelor. Formarea bulelor este mai blîndă, iar diametrul bulelor este mai mic, ca o consecinţă a presiunii mai mari şi a prezenţei lor în tuburi. În acest din urmă caz, teoria fluidizării în două faze nu este adecvată. Presiunea exercită un efect

pozitiv asupra coeficientului de schimb termic, cu o tendinţă de creştere a contribuţiei legate de agitarea particulelor solide şi a contribuţiilor convective ale gazdelor. Presiunea stă în calea calcinării calcarului şi reduce reactivitatea acestuia. Totodată reduce fragmentarea dolomitei, asigurînd calcinarea şi inducînd un acces mai uşor la porii din interior. Cu presiunea creşte viteza totală de combustie a carbonului, mai ales pentru presiuni parţiale de O_2 mai mici, creşterea intensificîndu-se cu un exces mare de aer. La o creştere a transferului de masă a O_2 de la bule la faza densă, difuziunea de O_2 în film în jurul particulelor devine mai slabă.

MACCIO,M., POLLETO,M. şi DE MICHELE,G., Ing.Chim.Ital., nr.4, dec.1990, p.71, (Supl. la nr.12, 1990, de la Chim.Ind., nr.12, dec.1990).

E.B.

Extracţia etanolului din soluţii apoase diluate cu un solvent supracritic. Într-o lucrare anterioară, autorii au studiat încărcarea cu etanol şi selectivitatea dioxidului de carbon supracritic la 313 K, 100 şi 200 barr şi concentraţii de etanol lichid într-un solvent lipsit de bază de 14-50% greutate. S-a constatat că ambele proprietăti menţionate depind de concentraţia de etanol lichid în solventul lipsit de bază şi de presiunea sub care s-a lucrát. De asemenea s-a constatat că la concentraţii de etanol peste 40% greutate, comportare de încărcare cu etanol şi selectivitatea solventului pot fi descrise satisfăcător prin ecuaţia de stare cu sfere tari perturbate, dipolare, parametrizată cu date binare, pe cînd la concentraţii mai mari, aceste două proprietăţi sînt mai mult calitativ corecte. În prezentul studiu, investigările au fost extinse pentru a include dioxid de carbon supracritic la 333 K şi concentraţii de etanol în solvent lipsit de bază de la circa 3% greutate şi presiuni în domeniul 80-200 barr. S-a folosit pentru testări un aparat de înaltă presiune cu un singur flux, prevăzut cu un fluometru de precizie şi un totalizor. S-a lucrat cu cantităţi cunoscute de soluţie lichidă de compoziţie fixată. Valorile experimentale obţinute, împreună cu valorile date în literatură pentru încărcarea cu etanol şi selectivitatea solventului, au fost comparate cu cele calculate cu ecuaţia de stare pentru a stabili o posibilă limitare la folosirea modelului pentru controlul procesului şi optimizarea în condiţii operative de interes industrial.

DI GIACOMO,G., BRANDANI,V., Del RE,G., de la OSSA,E.M., Ing.Chim.Ital., nr.1, 19 ., p.2. (Supl. la Chim.Ind. -Milano-, 73, nr.2, febr.1991).

E.B.

Reactoare de polimerizare: o analiză de siguranţă pentru reactoare de polimerizare cu funcţionare discontinuă. La proiectarea reactoarelor de polimerizare trebuie ţinut seamă de diferite aspecte ale reacţiilor de polimerizare. Proprietăţile fizice ale sistemului reactant pot fi influenţate de creşterea conversiei în timpul reacţiei; fenomenele de difuziune influenţează viteza de reacţie, precum şi proprietăţile polimerului în cursul polimerizării. Polimerizarea prin radicali liberi, în anumite condiţii, poate genera fenomene de ambalare. Exotermicitatea procesului, foarte mare, legată de o puternică accelerare a vitezei de reacţie, fac ca controlul temperaturii în reactor să devină uneori foarte anevoios. În articol s-a urmărit stabilirea unei coloraţii simple care să descrie efectul de gel şi dezvoltarea unui model matematic general care să prevadă performanţele unui reactor cu funcţionare discontinuă de polimerizare în variate condiţii operaţionale. Mecanismul cinetic folosit de autori pentru studiu este tipic pentru polimerizarea prin radicali liberi. Cunoaşterea fenomenelor de difuziune şi efectul de gel la polimerizarea prin radicali liberi sînt cruciale pentru descrierea procesului de polimerizare, ţinînd seamă că reacţiile terminale şi viteza de propagare, la conversii mari, sînt controlate de fenomenele de difuziune. Efectul de gel are un rol important, deoarece nu afectează numai viteza conversiei, ci şi distribuţia masei moleculare a produsului polimeric. De aici, generarea posibilă a unor condiţii de instabilitate şi ambalare termică, de care trebuie să se ţină seamă la proiectarea reactoarelor. Analizele de performanţă a unui reactor de polimerizare cu funcţionare discontinuă au fost efectuate în diferite condiţii operaţionale pentru polimerizarea metacrilatului de metil (MAM) şi a stirenului (STI). Se conclude că modelul propus este capabil să descrie polimerizarea radicalică a celor doi monomeri. El ţine seamă de fenomenele legate de efectul de gel şi de comportarea reactorului în diferite condiţii operaţionale. Modelul este folosit pentru analiza parametrică a performanţelor reactorului, permiţînd astfel optimizarea în condiţii operative. El reprezintă un instrument eficient pentru efectuarea unei analize de siguranţă a procesului, în vederea prevenirii unor situaţii care pot genera fenomene periculoase.

MASCHIO,G. şi ZANELLI,S., Ing.Chim.Ital. nr.2, apr.1991, p.14 (Supl. la Chim.Ind. - Milano -, 73, nr.4, apr.1991).

E.B.

Aerodinamica şi uscarea în aparate de fluidizare cu evacuare incompletă. O metodă intensivă promiţătoare pentru procese de transfer de masă şi căldură este realizarea şi folosirea unor fluxuri rotative dirijate în sus sau în jos, pentru fluxuri procesionale încărcate cu solide. În majoritatea fluxurilor rotative dirijate în sus, este dată o separare completă sau, cel puţin, înaintată, a solidelor din zona de reacţie. În contrar, la aparatele cu fluxuri rotative dirijate în jos, separarea solidelor nu este posibilă în mod complet, deoarece durata de şedere pentru realizarea proceselor tehnologice în aparate este în general insuficientă. În articol se discută rezultatele investigaţiilor analitice şi experimentale cu privire la aerodinamica şi uscarea în aparate de uscare cu evacuarea incompletă. Sînt prezentate dependenţele rezultate din calcularea vitezelor fluxurilor de gaze şi solide în asemenea aparate de fluidizare, cu evacuare incompletă. Este prezentată aparatura experimentală. Rezultatele calculelor şi experimentelor au arătat că eroarea maximă este 18%, iar eroarea mediu - 8%, ceea e denotă valabilitatea relaţiilor folosite pentru calcularea vitezei de mişcare şi a duratei de repartizare a particulelor. Ca exemplificare se discută curbele de uscare la fluorită, la temperaturi de 463 K şi viteză a agentului termic din camera de fluidizare de $4{,}8.10^{-2}$ -$8{,}5.10^{-2}$. Rezultatele obţinute confirmă valorile obţinute cu modelul matematic.

MUCHIDDINOV,D.N. şi JUFA,A.I., Chem.Tech. (Leipzig), 43, nr.6, iun.1991, p.225.

E.B.

Identificarea perfecţionărilor proceselor prin "Pinch technology". "Pinch technology" a fost conceput şi dezvoltat iniţial cu scopul definirii posibilităţilor de reducere a necesarului energetic, îndeosebi prin perfecţionarea proiectării transferului termic. Ulterior, semnificaţia sa este acceptată ca o metodologie preferată pentru înţelegerea emisiei de energie din procesele industriale. Cercetări recente şi experienţa practică au arătat că acest concept poate fi aplicat efectiv unui domeniu larg de perfecţionări ale proceselor. Acestea includ reducerea emisiilor reziduale şi gazoase, eliminarea strangulărilor, reducerea cheltuielilor de investiţie şi operare, îmbunătăţirea flexibilităţii în operare etc. Este exemplificată aplicarea metodei pentru diverse faze tehnologice în procese chimice şi petrochimice.

ROSSITER,A.P., RUTKOWSKI,M.A. şi MC.MULLAN,A.S., Hydroc.Process., 70, nr.1, 1991, p.63.

T.S.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea şi posibilităţile de folosire ale ciclododecatrienei şi ciclooctadienei. Oligomerii ciclici ai butadienei, ciclododecatriena (CDT) şi ciclooctadiena (COD) formează astăzi baza unui număr mare de produse derivate. Însemnătatea lor tehnico-economică a fost astăzi mult favorizată prin mai buna disponibilitate a materiei prime, butadiena. În articol se prezintă sinteze şi metode de fabricare pentru CDT şi COD, după care se dă o privire de ansamblu asupra multitudinii derivatelor şi posibilităţilor de folosire ale acestora. Se arată că peste jumătate din producţia de CDT trece la sinteza Poliamidei 12, a cărei fabricare este discutată pe larg. Alţi derivaţi importanţi ai CDT-ului sînt hexabromciclodecanul, folosit ca adaos antiinflamatoriu la polistiren expandat, şi diacidul dodecanic, materie primă pentru lubrefianţi de sinteză. COD-ul, disponibil pînă recent numai în cantităţi reduse, a putut fi obţinut pînă acuma pe scară industrială, permiţînd dezvoltarea producţiei unui cauciuc special, cunoscut sub numele de Vestenamer (Hüls AG). Structura moleculară specială a acestui polioctenamer este considerată cauza pentru diferenţele de proprietăţi faţă de cele ale cauciucurilor dienice "simple". Pe COD, respectiv COE (ciclooctenă), ca materie primă, se bazează şi fabricarea recentă a 1,5-hexadienei, respectiv 1,9-decadienei. Există şi alte posibilităţi de sintetizare şi fabricare în perspectivă ale oligomerilor ciclici ai butadienei.

STRECK,R. şi HARTIG,H., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.11, noiem.1990, p.888.

E.B.

Răşini epoxidice polifuncţionale ca materiale de matrice pentru materiale de legătură de mare eficacitate. Legăturile din fibre rezultă prin introducerea de fibre sau ţesături într-o masă formată dintr-un singur pat, desemnată şi ca matrice. Ca fibre întăritoare se folosesc fibre din sticlă, din carbon, din aramidă sau din bor. Ca materiale matriciale se recurge la termoplaste sau duroplaste, ca de ex.răşini poliesterice nesaturate, răşini epoxidice, răşini fenolice, răşini poliamidice, răşini vinilesterice, răşini cianatice şi răşini furanice. Materialele de legătură cu mare performanţă, între care se numără materialele compozite răşină epoxidică-fibre de carbon, se caracterizează prin mare rezistenţă mecanică, rezistenţă termică, o bună stabilitate dimensională şi chimică, la o masă relativ redusă. Aceste proprietăţi sînt influenţate de tipul fibrelor din carbon selectate, de răşina matricială, precum şi de tipul interfazei dintre polimerul reticulat şi fibră. Sînt prezentate cele mai importante materiale compozite, ale căror proprietăţi sînt comparate cu cele ale metalelor folosite uzual. Proprietăţile materialului matricial sînt influenţate atît de compoziţia acestora cît şi de reacţiile care se produc în timpul reticulării. Modificări ale elastomerului pot cauza îmbunătăţiri ale materialelor compozite, ceea ce prezintă interes industrial.

STRCHMEL,V., KRUKOW,L. şi FEDTKE,M., Chem.Them.(Leipzig), 42, nr.10, oct.1990, p.416.

E.B.

MEDICAMENTE

Estimarea cineticilor de eliberare a izoniazidei din microcapsule. Izoniazida, medicament destinat chimioterapiei tuberculozei, s-a microcapsulat aplicînd tehnica de emulsie, aplicată la încapsularea substanţelor medicamentoase solubile în apă, urmată de tehnica evaporării solventului, utilizînd Endragit RS 100, drept polimer. În acest mod s-au obţinut microcapsule cu curgere liberă, sferice şi discrete. Calitatea acoperirii obţinute s-a controlat prin microscopie electronică de baleiaj. Datele privind eliberarea izoniazidei din microcapsulele obţinute s-au estimat prin diferite modele cinetice, constatîndu-se că mecanismul eliberării din matrice Higuchi predomină mecanismul de eliberare de prim ordin şi de ordin zero, chiar dacă mărimile raportului substanţă medicamentoasă/polimer, din microcapsule, a variat. Se reprezintă profilul de eliberare a izoniazidei din microcapsule în cazul a două mărimi ale raportului dintre acesta şi polimer, precum şi rezultatele analizei cinetice pentru relaţia liniară de ordin zero, cinetica rădăcinii pătrate şi cinetica de prim ordin, pînă la 50% din substanţa medicamentoasă eliberată. Pe baza analizei rezultatelor obţinute s-a ajuns la concluzia că procesul de fabricaţie descris pentru microincapsularea izoniazidei, utilizînd polimerul Eudragit RS, permite obţinerea de acoperire cu randament şi caracteristici de permeabilitate reproductibile.

MUHURI,G. şi PAL,T.K., Boll.Chim.Farm., 130, nr.5, mai 1991, p.169.

M.M.

Retardarea medicamentelor slab bazice. III. Îmbunătăţirea biodisponibilităţii neurolepticelor pe bază de fenotiazină din comprimate cu membrane de difuziune. Eliberarea neurolepticelor pe bază de: fenotiazină, clorhidrat de 2-flufenazin şi clorhidrat de 2-trifluorperazin, slab bazice, din forme finite medicamentoase de difuziune prezintă o serie de probleme în ceea ce priveşte creşterea valorilor pH-ului sucurilor digestive. În cazul în care valoarea pH-ului mediului test depăşeşte valoarea pH-ului la care are loc precipitarea medicamentului, baza liberă din interiorul precipitatelor medicamentoase este mai puţin solubilă, astfel încît această porţiune din doza de medicament nu este disponibilă farmaceutic. În cazul derivaţilor fenotiazinici eliberarea completă din microcomprimatele de difuziune a fost posibilă prin adăugarea de acid succinic la masa de comprimare. Acidul respectiv menţine valoarea pH-ului înăuntrul membranei de difuziune, sub valoarea pH-ului de precipitare a substanţei, astfel încît medicamentul poate trece prin membrana de difuziune chiar în domenii de pH neutru.

VON THONIA,K. şi KNOTT,F., Pharm.Ind., 1991, nr.1, ian.1991, p.69.

M.M.

PETROCHIMIE

Metodă de studiere a formării depozitelor din vapori de petrol. Formarea de depozite din produsele petroliere este cunoscută din primele aplicaţii ale motoarelor cu combustie internă. Ca efect pot apare deficienţe de funcţionare sau sçoaterea din funcţiune a motorului. Intensificarea cercetărilor în acest domeniu este legată de creşterea accentuată a temperaturii motoarelor, mai ales la turboreactoare. Pentru cercetarea depozitelor formate din vapori de petrol a fost conceput un nou aparat. S-a cercetat influenţa unor parametri de operare cum sînt: temperatura, timpul, cantitatea de ulei, distanţa la peretele de testare şi s-a stabilit aspectul şi compoziţia chimică a depozitelor. A fost determinată tendinţa de a forma depozite ale unor uleiuri de bază şi de motor. Pe lîngă relaţia dintre structura chimică a uleiurilor de bază şi vaporizarea lor este evidenţiat efectul aditivilor.

JANTZEN,E. şi KOCH,B., Erdöl Erdgas Kohle, 106, nr.12, 1990, p.509.

T.S.

Mărirea eficienţei instalaţiei de etilenă. Conducerea atentă a procesului, evaluarea corectă a problemelor, măsurarea precisă a componentelor de tratare chimică şi urmărirea continuă sînt elemente esenţiale ale unui program corect de tratare. Trecerea în revistă a procesului de producere a etilenei dă o vedere de ansamblu asupra celor mai noi tehnologii, pentru îmbunătăţirea eficienţei, mărirea duratei ciclurilor şi a calităţii produsului. Sînt analizate

cauzele care pot determina abateri tehnologice la principalele faze ale procesului.

BURNS,K.G., Hydroc.Process., 70, nr.1, 1991, p.83.

T.S.

Îmbunătăţirea demetanizării etilenei. Presiunea de operare a sistemului de demetanizare dintr-o instalaţie de etilenă este un parametru important pentru minimizarea puterii totale de compresie necesară instalaţiei. În comparaţie cu proiectele anterioare, care prevedeau o singură coloană de demetanizare, mai nou se utilizează două coloane, prin aceasta reducîndu-se necesarul total de energie pentru compresie la 0,58-0,60 KWh/t de etilenă. Potrivit unei distribuţii tipice, din această putere totală, 56-60 % o reprezintă compresorul gazului de proces, 32-34 % compresorul de răcire a propenei, iar 8-10 % compresorul de răcire a etilenei.

DI CINTIO,R., MARINELLI,C. şi PICCIOTTI,M., Hydroc.Process., 69, nr.12, 1990, p.65.

T.S.

Simularea şi optimizarea instalaţiei de stiren. Pentru simularea şi optimizarea instalaţiei de stiren a fost elaborat un model matematic al reactorului care constă în ecuaţii de continuitate pentru fiecare component chimic, ecuaţii de bilanţ de energie şi de moment. În model au fost incluse ecuaţii omogene şi eterogene. Cu toate că a fost inclus integral echipamentul din reacţia de recuperare, unele presupuneri au condus la un model simplificat al recuperării pentru reducerea duratei calculului. Ecuaţiile modelului sînt rezolvate numeric. Funcţiile obiective, globale, consideră cheltuielile de producţie atît fixe cît şi variabile. Optimizarea s-a efectuat folosind un algoritm direct considerînd toţi parametrii instalaţiei.

SUNDARAM,K.M., Hydroc.Process, 90, nr.1, 1991, p.93.

T.S.

APE REZIDUALE

Purificarea apelor reziduale pînă la calitatea de recirculare a apei. Tratarea apelor reziduale industriale este cea mai eficientă măsură pentru protejarea apelor de suprafaţă. Acest scop ecologic poate fi îmbinat cu sarcinile economice numai atunci cînd întregul proces industrial este astfel conceput încît poluanţii produşi să fie reduşi la un minim, transferul poluanţilor în apă să fie cît mai limitat şi viteza de curgere volumară a apei, necesară procesului, să fie cît mai mică. În articol se discută aspecte şi probleme legate de circuitul apei într-un proces industrial de producţie, sînt descrise procedee biologice pentru o purificare prealabilă a apelor reziduale, cum sînt procesele de degradare biologică aerobe şi procesele de degradare biologică aerobe cu generarea concomitentă de biogaz, şi se descrie modul de funcţionare a unui bioreactor cu jet portant, semiindustrial. Legat de degradarea aerobă a unor compuşi organici ai carbonului sînt indicate condiţiile de funcţionare a unei instalaţii experimentale care are scopul stabilirii degradării microbiene a unor compuşi organici ai carbonului în dependenţă de cei mai importanţi parametri tehnologici. Sînt discutate apoi unele rezultate experimentale. Atenţie deosebită este acordată degradării aerobe a amoniului. Şi în acest caz se prezintă instalaţia experimentală şi se discută unele rezultate obţinute. Legat de degradarea amoniului s-au efectuat şi cercetări cu privire la degradarea biologică a ortofosfatului şi oxidarea sulfului. În general, pentru ca apele reziduale industriale să obţină capacitatea de recirculare este necesar ca, după o purificare prin procedee biologice, să urmeze o purificare foarte fină, efectuată intensiv. În acest scop trebuie să se recurgă la procedee atît fizice cît şi chimice.

BRAUER,H., Chem.-Ing.-Tech., 63, nr.5, mai 1991, p.415.

E.B.

DIVERSE

Adsorbţia monoxidului de azot pe un complex de fier(II) imobilizat pe răşină chelatică şi utilizarea acestuia pentru îndepărtarea simultană a monoxidului de azot şi dioxidului de sulf. S-a preparat un nou tip de dispersie apoasă de adsorbenţi pentru NO prin imobilizarea ionilor Fe(II) pe o răşină chelatică (RC) pe bază de polistiren; RC include grupări de acid iminodiacetic în loc de EDTA. Dispersia preparată este capabilă să adsoarbă simultan NO şi SO_2 dintr-un amestec de gaze diluat, folosit ca model al gazelor de ardere. Deşi dispersia menţionată suferă o uşoară dezactivare sub acţiunea oxigenului, viteza de dezactivare este considerabil mai redusă în comparaţie cu un model monomeric corespunzător datorită faptului că difuziunea oxigenului în răşină este lentă. Chiar şi după dezactivare RC poate fi cu uşurinţă recuperată din dispersii apoase prin filtrare, spălare cu soluţie de HCl şi neutralizare cu soluţie de hidroxid de sodiu. RC recuperată poate fi refolosită pentru obţinerea dispersiei proaspete de adsorbent prin tratare cu soluţie apoasă de $FeSO_4$. Prezenţa de SO_2 nu inhibă adsorbţia de NO de către dispersia prezentată ci, din contra, s-a observat că adsorbţia NO se accelerează în prezenţă de SO_2, probabil prin reacţia NO cu SO_2. Acesta din urmă se adsoarbe nu numai de către faza apoasă a dispersiei, ci şi de către răşină. Folosirea soluţiilor alcaline favorizează îndepărtarea simultană a NO şi SO_2.

ASANUMA,H., TAKEMURA,A., TOSHIMA,N. şi HIRAI,H., Ind.Eng.Chem.Res., 29, nr.11, noiem.1990, p.2 267.

I.A.

Sisteme apoase de substanţe pentru absorbţia de SO_2. Absorbţia de SO_2 cu absorbanţi apoşi s-a impus în ultimul timp pentru îndepărtarea de SO_2 din gaze de ardere, problemă importantă nu numai din punct de vedere ecologic, cît şi pentru recuperarea sulfului. Procedeele de absorbţie cu absorbanţi apoşi prezintă avantajul faţă de cele cu absorbanţi organici prin faptul că vaporii de apă conţinuţi în gazele de ardere nu stînjenesc procesul. Prin procedeele de absorbţie a SO_2 în absorbanţi apoşi, în faza apoasă se formează sulfit/sulfit acid (sau sulfat, dacă în acest din urmă caz are loc o oxidare). Prin adăugarea unor reactanţi bazici în soluţia apoasă, capacitatea de absorbţie a soluţiei poate fi mărită considerabil. Termodinamica procesului este influenţată de solubilitatea reactanţilor şi a produselor de reacţie formate, desfăşurarea presiunii de vapori, tipul de reacţii care intervin la absorbţie etc. O poziţie specială printre procedeele de purificare a gazelor de ardere o ocupă procedeele regenerative. Conceptul acestor procedee este uzualul ciclu absorbţie/desorbţie. Formarea sulfatului, datorită oxidării parţiale a sulfului din sulfit la sulfat de către oxigenul prezent în gazele de ardere, reprezintă o pierdere, deoarece SO_2 nu mai poate fi desorbit din sulfat, care trebuie eliminat din proces. Astăzi, în multe cazuri, se urmăreşte tocmai formarea de sulfat, în acest scop folosindu-se oxigen, de asemenea absorbit.

MECKL,S. şi WUNDER,R., Chem.-Ing.-Tech., 63, nr.1, ian.1991, p.1.

E.B.

Stabilitatea lipidelor din drojdiile n-alcanice faţă de oxidare. Două tipuri de drojdii n-alcanice cu un conţinut de 3,9 şi, respectiv, 8,9% lipide s-au testat prin păstrare timp de peste 52 zile, în întuneric, la temperatura de 70°C. Lipidele s-au extras la intervale de cîte şapte zile pentru a caracteriza starea de autoxidare prin determinarea cifrei

de peroxid şi a celei de carbonil. Aceste cifre s-au putut corela în oarecare măsură cu valorile extincţiei la 225 şi 273 nm a distilatului cu vapori de apă. Din rezultatele experimentale obţinute s-a tras concluzia că lipidele din drojdiile n-alcanice sînt relativ stabile faţă de agenţi oxidanţi.

GOBEL,R., STOYKE,M. şi LUSKY,K.. Fat.Sci.Technol., 92, nr.11, noiem.1990, p.449.

I.A.

Compoziţia clorofilică şi carotenoică a pigmenţilor în uleiul de măsline neprelucrat. Valoarea Provitaminei A. Procentajul pigmenţilor în uleiul de măsline neprelucrat variază în funcţie de gradul de maturitate a fructelor. La început, principalul component este feofitina "a" în timp ce în uleiurile obţinute la sfîrşitul sezonului cel mai abundent este componentul luteinic. Pe parcursul perioadei de recoltare şi a procesului de extracţie, acizii eliberaţi interacţionează cu pigmenţii şi transformă clorofilele prezente iniţial, în feofitine. Fracţiunea carotenoidă este, de asemenea, afectată dar numai acei compuşi care sînt sensibili faţă de acizi sînt transformaţi. Procesul de extracţie întotdeauna determină o mare pierdere de pigmenţi, dar fracţiunea clorofilică fiind mai sensibilă decît cea carotenoidă, efectul este mai apreciabil asupra componentelor verzi. În final, conţinutul în β-caroten şi valoarea protovitaminei A a acestuia, se diminuează pe măsura gradului de maturitate. Se indică maximul de absorbţie şi coeficientul de extincţie, efectul maturării fructului şi conţinutul individual de pigmenţi (mg/kg), compoziţia procentuală de pigmenţi, evoluţia concentraţiei individuale de pigmenţi, efectul combinat al stadiului de maturare a fructelor şi al procesului de extracţie asupra degradării clorofilei.

FERNANDEZ,G.J. şi colab., Grasas y Aceites, 41, nr.6, ian.-dec., 1990, p.410.

M.M.

Proiectul pilot hidro-hidrogen. Este în curs de cercetare la scară de 100 MW conceptul unui sistem de energie hidro-hidrogen. Scopul acestor investigaţii este de a dovedi posibilitatea transformării hidroenergiei prin electroliză în hidrogen, transportul uniform al hidrogenului lichid sau al metilciclohexanului şi depozitarea, distribuirea şi utilizarea sa. Tehnologiile utilizatoare cuprind propulsia vehiculelor şi avioanelor, cogenerarea electricităţii/căldură şi îmbogăţirea în hidrogen a gazelor naturale pentru utilizarea în industrie şi uz casnic. Studiul de fezabilitate de 6,15 milioane DM este finanţat în mod egal de Comisia Comunităţii Europene, guvernul canadian şi de un grup de societăţi industriale canadiene şi europene.

WURSTER,R., Erdöl-Erdgas Kohle, 106, nr.11, 1990, p.449.

T.S.

Cercetarea proprietăţilor antielectrostatice ale unor cloruri de piridiniu. În vederea comparării proprietăţilor antielectrostatice ale unor cloruri de piridiniu s-au măsurat efectele lor în antistatizarea foliilor de polietilenă şi anume: rezistenţa de suprafaţă, tensiunea maximă indusă şi timpul de înjumătăţire a sarcinii electrostatice. În acest fel au fost caracterizate clorurile de 1-alcoximetil-3,4-dimetilpiridiniu, 1-alcoximetil-3-etilpiridiniu, 1-alchiltiometil-3-etilpiridiniu, 1-benziloximetil-3,4-dimetilpiridiniu, 1-benziloximetil-3-etilpiridiniu, 1-benziloximetilpiridiniu, 1-benziloximetil-3,5-dimetilpiridiniu şi 1-benziloximetil-4--etilpiridiniu. S-a constatat că mărimile studiate depind de dimensiunile substituentului alcoximetil sau alchiltiometil la atomul de azot. Un efect antistatic excelent au manifestat următoarele cloruri de piridiniu: 1-octil-, 1-decil, şi 1-dodeciloximetil-3,4-dimetil-, precum şi clorura de 1-hexiltiometil-3-etil- şi de 1-octiltiometil-3-etilpiridiniu.

PERNAK,J. şi POZNIAK,R., Polimery, 35, nr.9, sept.1990, p.320.

T.A.

Terapia cancerului. Joint-Venture, pentru o nouă substanţă activă. În SUA "Agouron Pharmaceuticals Inc." şi "Schering-Plough Corp." s-au asociat la un proiect comun, avînd ca obiectiv stimularea dezvoltării unei clase noi de medicamente pentru tratarea cancerului şi anume se urmăreşte inhibarea proteinei RAS, ai cărei mutanţi joacă un rol-cheie în transformarea celulelor sănătoase în celule degenerate. Conform contractului Joint-Venture ambele firme vor executa în comun proiectarea, sinteza şi testele preclinice.-Schering plăteşte 6,5 mil.$ pentru o licenţă neexclusivă de aplicare timp de trei ani a tehnologiei firmei Agouron, iar Schering primeşte prin plata unei licenţe dreptul exclusiv de desfacere comercială pe plan mondial a tuturor medicamentelor noi. Agouron a optat pentru dreptul exclusiv de desfacere în SUA.

xxx Europa Chemie, nr.22, 27 mai 1991, p.12.

M.G.

Hormoni de creştere. "Bio-Technology General Corp." din New York vrea să perfecteze cu "Du Pont Merck Pharmaceutical Corp." restituirea licenţei pentru hormonii de creştere pe care a cedat-o în 1986. În afară de aceasta întreprinderea aşteaptă aprobarea autorităţilor pentru sănătate FDA - "Food and Drug Administration" pentru un preparat hormonal pentru tratamentul dereglărilor de creştere la copii. Se contează şi pe recomandarea favorabilă a organizaţiei "Committee for Proprietary Medical Products" al Comunităţii Europene. - Licenţa de desfacere pe întreaga Europă a hormonului de creştere o deţine firma "Smith-Kline Beecham PLC" cu sediul în Londra. "Bio-Tehnology" apreciază volumul de desfacere al acesteia în Europa la 230 mil. $ /an, cu o rată de creştere anuală de 30%. În acest mod Smith-Kline ar putea atinge în următorii 2-3 ani o participare la piaţă între 20% - 30%. Deverurile firmei Smith-Kline 30% vor fi vărsate firmei Bio-Technology ca plăţi pentru licenţă. Pînă acum preparatul a fost vîndut în Israel şi în Coreea de Sud. La 3-6 luni după obţinerea acordului Comunităţii Europene ar putea să înceapă vînzarea în Europa. Firma "Bio-Technology", întemeiată cu 12 ani în urmă, aşteaptă să depăşească graniţa rentabilităţii abia în anul 1993. În ultimul an ea a contabilizat o pierdere netă de 6,2 mil.$ la un dever de 4,3 mil.$. Pentru 1990 estimarea se ridică la 6-6,5 mil.$ pierdere netă şi deverul la 5-5,5 mil.$. În primul trimestru pierderea a atins 1,9 mil.$, iar deverul 1 mil.$.

xxx Europa Chemie, nr.22, 27 mai 1991, p.6.

M.G.

Hormonul GM-CSF obţinut din drojdie. Hormonul GM-CSF (Factorul stimulant al coloniilor de granulocite macrofage), care stimulează creşterea şi maturizarea celulelor albe din sînge, va fi produs în viitor, prin tehnologie genetică, din drojdie, nu din bacteria Escherichia Coli. "Behringwerke AG", întreprindere-fiică a concernului Hoechst, va sista dezvoltarea în continuare a unui procedeu bazat pe E.Coli şi din acest motiv solicită acum aprobarea hormonului GM-CSF din drojdie după procedeul genetic. Este vorba de o colaborare la dezvoltare între Hoechst şi firma americană "Immunex Corp.".

xxx Europa Chemie, nr.22, 27 mai 1991, p.11.

M.G.

protejate şi experienţă în sinteza şi în elaborarea recepturilor cu aceste substanţe care împiedică împerecherea dăunărilor. BASF se ocupă de zece ani cu dezvoltarea produselor pe bază de feromoni. În prezent ea desface de exemplu "RAK 1" pentru viţa de vie şi "RAK 5" pentru piersici. Întreprinderea japoneză a sintetizat pînă acum peste o sută de feromoni. Ea aprovizionează piaţa cu sisteme cu care substanţele pot fi distribuite pe suprafeţele cultivate, ca de exemplu pe culturile de ceai, de fructe, de bumbac şi de legume.

xxx Europa Chemie, nr.22, 27 mai 1991, p.12.

M.G.

Ciba-Geigy: un nou fungicid pentru grîu. Pentru sezonul 1991 "Ciba-Geigy GmbH" cu "Simbo-Extra-Pack" aduce pe piaţă un nou fungicid pentru spicele de grîu. După cum anunţă Ciba-Geigy produsul are o rază de acţiune excepţională şi prezintă, alături de garanţia ameliorată a acţiunii, un pas în plus în precauţia faţă de rezistenţă. Este asigurată miscibilitatea fungicidului cu toate insecticidele uzuale, independentă faţă de temperatură. Prin noul produs Ciba-Geigy se oferă acum soluţii la toate problemele ce le pun îmbolnăvirile importante ale frunzelor şi ale spicelor.

xxx Europa Chemie, nr.23, 3 iun.1991, p.12.

M.G.

Materiale refractare ultrapure pentru microelectronică. Punerea în funcţiune a unei instalaţii noi oferă firmei "Hermann C. Stark Berlin GmbH & Co." (HCST) posibilitatea de a oferi un sortiment bogat de materiale refractare pure şi ultrapure pentru microelectronică. Cu o capacitate de circa 50 t/an, pot fi produse în condiţii de spaţiu pur pînă la clasa 10, adică de o mie de ori mai "curat" ca într-o sală de operaţii chirurgicale, wolfram, molibden şi tantal, oxizii şi siliciurile lor, siliciurile de titan, de crom şi de cobalt sub formă de pulbere. - Puritatea chimică este cuprinsă între 99,997 - 99,9999%, fiind astfel atinsă limita de decelare din analiza urmelor. Conţinuturile de uraniu şi de toriu sînt sub 0,5 ppb, iar conţinuturile de alcaline şi alcaline pămîntoase, precum şi ale unor elemente de tranziţie mai frecvent întîlnite, ca fierul, cromul şi nichelul, sînt mai mici de 0,1 mg/kg. Materialele cu o asemenea puritate sînt utilizate pentru producerea de ţinte catodice, care, apoi, sînt folosite la fabricarea chip-urilor VLSI (Very large scale integrated - integrate pe scară foarte largă).

xxx Europa Chemie, nr.24, 10 iunie 1991, p.11.

M.G.

Vitamina A: influenţa asupra leucemiei. O substanţă înrudită cu vitamina A a provocat la nouă din unsprezece pacienţi maturi, bolnavi de leucemie, o remisiune "dramatică". Comunicarea a făcut-o "New England Journal of Medicine". Caracteristică pentru leucemia acută promielocitică, căreia îi revin cam 15% din toate cazurile de leucemie, este mutaţia cromozomului 17 în poziţia 15 din celulă. După ce li s-a administrat pacienţilor derivatul vitaminei A "Tretinoin", realizat de "Hoffman-La Roche Inc.",Nutley/SUA, celulele canceroase au încetat să mai crească necontrolat şi au arătat o comportare normală. Descoperiri asemănătoare fuseseră deja comunicate de oameni de ştiinţă din China şi din Franţa. Este totuşi discutabil dacă produsul va fi dezvoltat pînă la faza de piaţă, avînd în vedere cazurile relativ puţine de îmbolnăviri pe plan mondial.

xxx Chemische Industrie, 114, nr.6, 1991, p.39.

M.G.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131, Bucureşti, CP 12-202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim.
Abonamente şi comenzi de publicitate din ţară şi străinătate se primesc pe adresa CHIMINFORM DATA S.A., Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, Bucureşti, România, CP 12-202, telefon 37.65.00 int.148, cont virament 301.45.07.01 BCR Filiala Sector VI

REVISTA DE CHIMIE

- publicaţie de specialitate, conţinînd articole şi scurte comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză şi rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de ţări ale lumii

OFERĂ TUTUROR
CELOR INTERESAŢI

posibilitatea de a insera în paginile sale

RECLAME

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteţi adresa redacţiei la:

CHIMINFORM DATA S.A.

Calea Plevnei nr. 139, Sector 6,
77131 Bucureşti–România

- CP 12-202 Telex 10944 ichim
- Telefon 37.25.93

- specialized magazine, contains papers and short communications in all the domains of chemistry
- includes abstracts of papers in English and Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- distributed in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL
THOSE WHO ARE INTERESTED

the opportunity to insert in its pages

ADVERTISEMENTS

for any kind of activity, customdesigned or based on proposals made by the tenderer.For this purpose , please contact our editorial office:

CHIMINFORM DATA S.A.

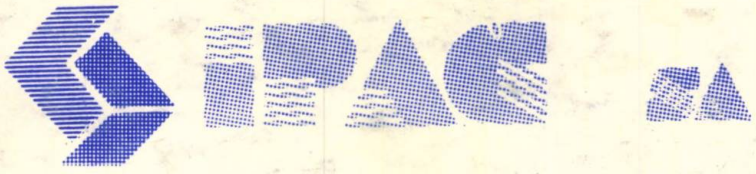
139, Calea Plevnei, Sector 6,
77131 Bucharest–Romania

- POB 12-202 Telex 10944 ichim
- Phone 37.25.93

Revista noastră vă mulţumeşte anticipat pentru nota de prospeţime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. şi speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare!

Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertisements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns!

SOCIETATEA COMERCIALĂ



Str. Constantin Boslanu nr. 27-29 București sector 4
Telefon: 41 09 74; 41 37 43; 41 30 08; Telex: 11841
Cont 30 14 10 501 BC filiala sector 4

- Unitate specializată în realizarea de ambalaje și acțiuni de publicitate și reclama comercială
- Avînd o experiență de peste 20 de ani în producția de profil
- Încadrată cu specialiști de înalta calificare

REALIZEAZĂ PENTRU DUMNEAVOASTRĂ:

- ambalaje de prezentare din hîrtii si cartoane într-o paletă coloristică si gama sorto-tipo-dimensională variată (cutii pliante, etichete, bănderole, vignete, etichete autoadezive etc.)
- ambalaje din mase plastice (polistiren, polietilenă, polipropilenă, PVC, etc.) prin procedeele de extrudere-suflare, injecție cu decorare exterioară prin marcaj la cald, imprimare serigrafică (flacoane 0,1-1 litru, etui roșu de buze, borcane pentru creme, pudriere etc.)
- lucrări de prezentare si reclamă: panouri publicitare, firme si casete luminoase, amenajări interioare, standuri la tîrguri si expoziții, grafica publicitară, tipărituri de reclamă (prospecte, cataloage, agende, calendare, servicii foto și xerox etc.)

REȚINEȚI: Priceperea dumneavoastră de a realiza produse de calitate este cel mai bine valorificată prin priceperea noastră de a vi le prezenta.

ȘI NU UITAȚI:

- ambalajul vinde marfa
- reclama este sufletul comerțului